SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 168
N° DE SÉRIE : 99

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le Grade de Docteur Es-Sciences Physiques

par

Robert BROCHU
Maître-Assistant à l'Université de Rennes

Combinaisons ternaires sulfurées ou séléniées de l'uranium et des éléments alcalino-terreux, plomb et europium.

Soutenue le 5 février 1973 devant la Commission d'Examen

M. J. PRIGENT	Président
M. J. FLAHAUT	Examinateurs
M. J. LUCAS	
M. D. GRANDJEAN	

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 168
N° DE SÉRIE : 99

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le Grade de Docteur Es-Sciences Physiques

par

Robert BROCHU
Maître-Assistant à l'Université de Rennes

Combinaisons ternaires sulfurées ou séléniées de l'uranium et des éléments alcalino-terreux, plomb et europium.

Soutenue le 5 février 1973 devant la Commission d'Examen

M. J. PRIGENT	Président
M. J. FLAHAUT M. J. LUCAS M. D. GRANDJEAN	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J. C.
M. MIGNOT A.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. NEDELEC J. C.
M. VERJUS J. P.
M. TRILLING L.
M. FERRAND D.
M. GUIVARC'H Y.
M. KEANE M. (M. C. associé)
M. GILDELAMADRID (Prof. associé)

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J. Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST

M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P. Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M. A.

Chimie

M. VENE J.
M. LE MOAL H.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.

M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. MARTIN G.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)

M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
Melle GOAS G.

Mme LEMOINE C.
M. TOUFFET

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.

M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Secrétaire Général de l'Université

M. BOURDIGUEL R.

A Monsieur le Professeur PRIGENT

En témoignage de ma reconnaissance

A la mémoire de ma mère

A mon père

A ma femme

A mes enfants

Avec toute mon affection

Ce travail a été effectué, sous la direction de Monsieur le Professeur J. PRIGENT, au Laboratoire de Chimie Minérale B de l'Université de Rennes, Equipe de Recherche Associée au C. N. R. S.

Je prie Monsieur le Professeur J. PRIGENT de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à mon travail et les encouragements bienveillants qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je me permets d'exprimer mes très respectueux remerciements à Monsieur le Professeur J. FLAHAUT de la Faculté des Sciences Pharmaceutiques de Paris, dont les travaux sur les chalcogénures font autorité, pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de participer à mon jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur J. LUCAS, Professeur à l'Université de Rennes pour les discussions fructueuses et les conseils avisés dont il a bien voulu me faire profiter.

Monsieur D. GRANDJEAN, Professeur à l'Université de Rennes, m'a fait bénéficier de sa grande compétence en cristallochimie. Je l'assure de toute ma reconnaissance.

Je remercie enfin tous mes camarades et spécialement Messieurs J. PADIOU et M. POTEL, ainsi que les techniciens du Laboratoire, pour l'esprit d'entraide dont ils ont fait preuve lors de la réalisation de ce travail.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE I - PREPARATIONS DES MATIERES PREMIERES - TECHNIQUES OPERATOIRES ET ANALYTIQUES

A) Matières premières

1) Préparation de poudre d'uranium ex-hydrure

2) Préparation des chalcogénures UX_2 (X = S, Se)

3) Préparation des mono et diuranates alcalino-terreux

4) Préparation des sulfures et séléniures MX (X = S, Se)

B) Techniques opératoires et analytiques

1) Techniques de synthèse

2) Techniques d'analyse et de caractérisation

LES SYSTEMES UX_2-MX (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu) et (X = S, Se)

CHAPITRE II - LES COMPOSES $BaUS_3$ et $BaUSe_3$ A STRUCTURE DERIVEE DE LA PEROVSKITE

A) Préparation

B) Propriétés chimiques

C) Etude structurale

D) Propriétés magnétiques.

CHAPITRE III - LES COMPOSES MU_2X_5 (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu) et (X = S, Se)

A) Les sulfures MU_2S_5 (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu)

1) Préparation

2) Propriétés chimiques

3) Etude de la maille cristalline

B) Les séléniures MU_2Se_5 (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu)

1) Préparation

2) Propriétés chimiques

3) Etude de la maille cristalline

C) Propriétés magnétiques des sulfures MU_2S_5

CHAPITRE IV - LES SOLUTIONS SOLIDES $M_xU_{3-x}X_5$ (M = Ca, Sr, Ba, Pb) et (X = Se)

1) Préparation

2) Etude cristallographique

CHAPITRE V - DESCRIPTION STRUCTURALE DES CHALCOGENURES U_3X_5

A) Le sulfure U_3S_5

1) Préparation de monocristaux

2) Domaine d'homogénéité

3) Etude de la maille cristalline

4) Mesure des intensités

5) Description de la structure

B) Le séléniure U_3Se_5

1) Domaine d'homogénéité

2) Etude de la maille cristalline

3) Isotypie de U_3S_5 et U_3Se_5

C) Conclusion

CHAPITRE VI - HYPOTHESES SUR LA STRUCTURE DES COMPOSES MU_2X_5

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Si la chimie des sulfures et séléniures d'uranium est connue depuis plusieurs années, ce n'est que récemment qu'un certain nombre de travaux ont été effectués sur les combinaisons ternaires sulfurées ou séléniées de l'uranium.

P. DEMONCY et P. KHODADAD (1), (2), étudiant "les combinaisons des composés UX et U_3X_4 (X = S, Se) avec les sulfures et séléniures des lanthanides, d'yttrium et de scandium", mettent en évidence des sulfures UL_4S_7, de type structural Y_5S_7 (3), et des sulfures ou séléniures UL_2X_4, de type Th_3P_4 (4) ; à ce dernier type, se rattachent également les composés YbU_2S_4 et CaU_2S_4 obtenus à haute température à partir du sulfure U_2S_3 (1). Les sulfures ternaires d'uranium et de potassium : K_2US_3, KUS_2 et KUS_3 sont dus à J. PADIOU (5), (6) ; les premiers sont préparés par action des vapeurs de CS_2 sur les uranates de potassium ; KUS_3 provient de l'action du soufre sur KUS_2. Dans les systèmes $MS-US_2$ (M = Fe, Co, Ni), étudiés par H. NOEL (7), n'existent que les phases MUS_3 et MU_8S_{17} (M = Fe, Co, Ni) et MU_2S_5 (M = Fe, Co) ; ces résultats ne sont pas en accord avec ceux de G. TRIDOT et Coll. (8). J. P. MARCON (9), par sulfuration des alliages UPu_2, UCe_2, UGd_2, obtient les composés UPu_2S_5, UCe_2S_5, UGd_2S_5, isotypes du sulfure U_3S_5. Enfin, dans une publication récente, M. KOMAC et Coll. (10), par l'étude partielle du diagramme US-MS (M = Ca, Sr, Ba), isolent les sulfures MUS_2.

Nous avons pensé qu'il était intéressant d'étudier les systèmes US_2-MS, où M représenterait un cation divalent de grosse taille ($\geq$ 1 Å), et

nous avons choisi les éléments alcalino-terreux ainsi que les éléments plomb et europium dont le comportement cristallochimique est souvent analogue à celui des alcalino-terreux.

Le remplacement du soufre par le sélénium conduit fréquemment à des substitutions isostructurales : nous avons donc étendu nos recherches aux composés séléniés correspondants.

Au cours de notre travail, nous avons mis en évidence une série de sulfures et de séléniures ternaires présentant une analogie structurale avec les chalcogénures U_3X_5. Il nous a donc paru utile d'entreprendre l'étude structurale du sulfure U_3S_5, qui n'avait fait l'objet que d'études cristallographiques partielles. Dans le même temps, une étude parallèle a été effectuée par P. T. MOSELEY et Coll. (11) sur le séléniure U_3Se_5.

Enfin, des mesures de susceptibilité paramagnétique ont été effectuées sur les divers composés originaux préparés et ont permis leur caractérisation.

CHAPITRE I

PREPARATIONS DES MATIERES PREMIERES. TECHNIQUES OPERATOIRES ET ANALYTIQUES

A) MATIERES PREMIERES

Notre travail exigeait la préparation préalable de matières premières suivantes : poudre d'uranium réactive, sulfure US_2 et séléniure USe_2, uranates MUO_4 et MU_2O_7 (M = Ca, Sr, Ba), sulfures et séléniures des éléments alcalino-terreux, du plomb et de l'europium.

1) Préparation de poudre d'uranium ex-hydrure

L'uranium pulvérulent, très réactif, est préparé par la méthode dite à l'hydrure, suivant la réaction :

$$U + 3/2\ H_2 \rightleftarrows UH_3$$

L'appareillage utilisé est schématisé dans la figure 1. L'uranium commercial (produit KOCH-LIGHT de pureté $\geqslant 99,8$ %) se présente sous forme de petits barreaux parallélépipédiques d'environ 1 cm^2 de section, qui sont d'abord transformés en tournures par fraisage sous huile, pour éviter toute oxydation. Ces tournures d'uranium, nettoyées au benzène, puis parfaitement décapées à l'acide nitrique, sont abondamment rincées avec l'alcool éthylique et séchées sous vide, dans le four laboratoire. De l'hydrogène commercial, de qualité U -5 ppm d'eau et d'oxygène-, parfaitement séché par passage dans un piège à air liquide, se combine à l'uranium, préalablement porté à 225° C, sous vide, température de formation de l'hydrure. Un manomètre à mercure M permet de contrôler la fin de l'hydruration.

La décomposition de l'hydrure s'effectue à 400° C, sous vide primaire dynamique. La nacelle contenant la poudre d'uranium est ensuite poussée dans le réservoir R d'un robinet à voie large, par l'intermédiaire d'une canne de verre C pouvant coulisser dans l'enceinte. Un barreau aimanté A fixé à l'extrémité de la canne permet son déplacement par l'action d'un aimant extérieur à l'enceinte. La fermeture du robinet isole la nacelle dans le réservoir. Après rentrée d'air dans l'enceinte laboratoire, le robinet est désaccouplé, puis placé en boite à gants, sous atmosphère d'argon pur.

La poudre d'uranium ainsi préparée est pyrophorique et fixe toujours de très faibles quantités d'oxygène. Nous n'avons pas réalisé un second cycle à cause du risque supplémentaire de pollution.

2) Préparation du sulfure US_2 et du séléniure USe_2

a) Le sulfure US_2 stoechiométrique, variété β orthorhombique, est préparé des deux façons suivantes :

- par action d'H_2S, parfaitement sec, sur de l'oxyde d'uranium U_3O_8, ou sur de l'uranium pulvérulent, chauffé à 1250° C, en nacelle de graphite; selon la méthode décrite par M. PICON et J. FLAHAUT (12).

- par synthèse directe, en mettant du soufre en présence de copeaux d'uranium, dans les proportions théoriques. Ce mélange est ensuite traité dans un tube de silice, scellé sous vide. Un préchauffage vers 250° C, pendant 12 heures, permet d'éviter une forte surpression ; la température est ensuite maintenue à 800° C, pendant 24 heures, ce qui conduit à un produit bien homogène.

b) Le séléniure USe_2 est préparé par synthèse directe, suivant la technique utilisée pour le sulfure. A la composition stoechiométrique $USe_{2,00}$, on obtient toujours la variété α quadratique décrite par F. GRONVOLD (13). Un très léger excès de sélénium fait apparaître du séléniure USe_3 monoclinique.

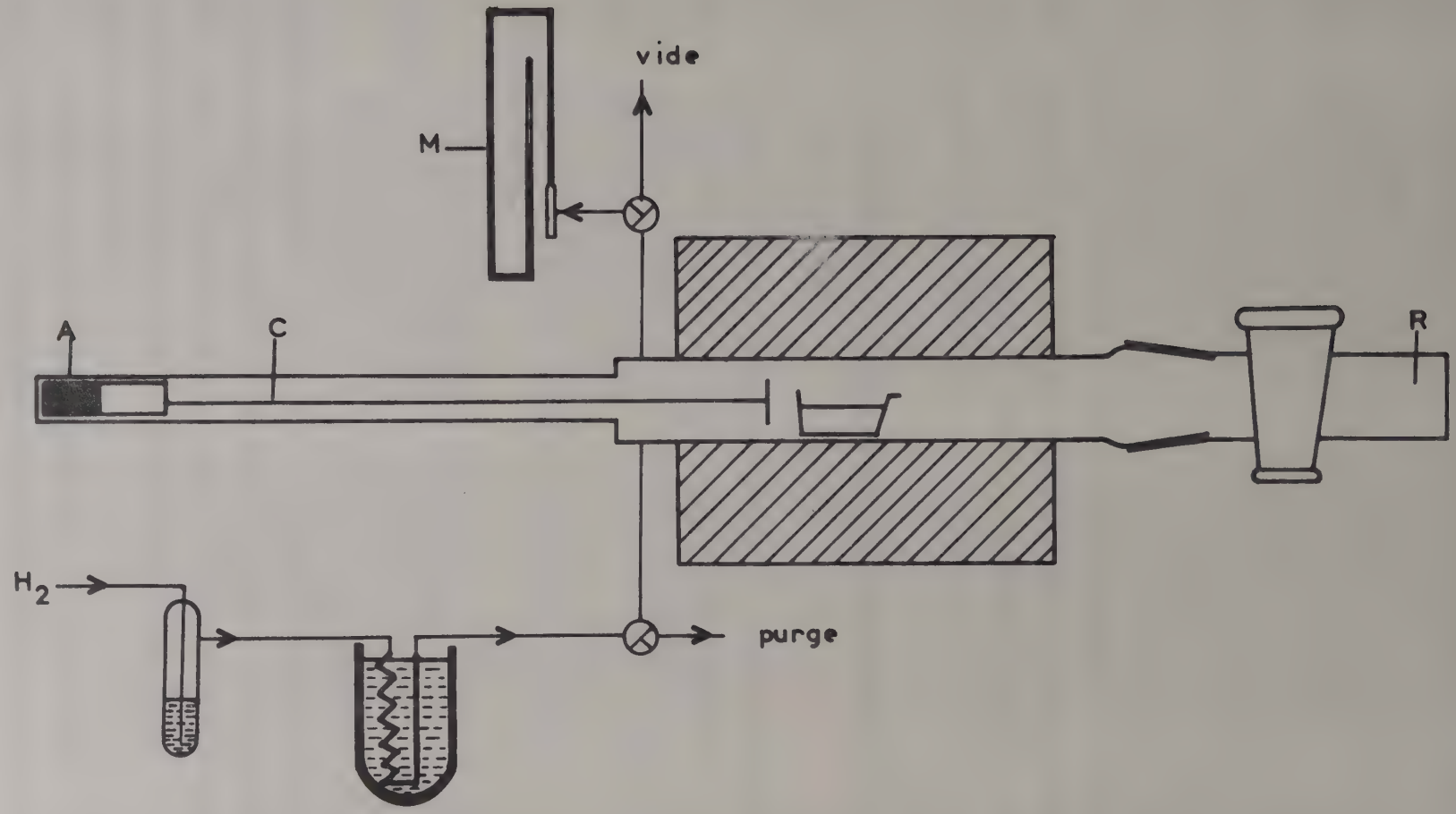


Figure 1

3) Préparation des monouranates et diuranates alcalino-terreux

De nombreux travaux sur les préparations des uranates MUO_4 et diuranates MU_2O_7 -M étant un élément alcalino-terreux- ont été publiés (14).

Nous avons obtenu ces composés par chauffage vers 1000° C, sous oxygène, de mélanges intimes et stoechiométriques d'oxyde d'uranium U_3O_8 et de carbonate ou nitrate alcalino-terreux. Les monouranates sont obtenus assez facilement, tandis que la préparation des diuranates exige de nombreux broyages et un traitement thermique d'une à deux semaines. Les diuranates MU_2O_7 ont également été obtenus par la décomposition thermique de l'acétate double d'uranyle et d'alcalino-terreux, selon la méthode décrite par H. R. HOEKSTRA et J. KATZ (15).

4) Préparation des sulfures et séléniures MS et MSe (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu)

a) Les sulfures alcalino-terreux CaS, SrS, BaS sont préparés par action d'un mélange gazeux : $H_2 + H_2S$, sur les carbonates alcalino-terreux portés à 1000° C, pendant deux heures. Le refroidissement du four a lieu sous courant d'hydrogène seul.

EuS est obtenu par passage d'H_2S sec sur l'oxyde d'europium Eu_2O_3 porté à 1300° C.

PbS est synthétisé par union directe, à 500° C, des deux éléments placés en tube de verre pyrex scellé sous vide.

b) Les séléniures CaSe, SrSe, BaSe et PbSe sont obtenus par synthèse directe à partir des éléments disposés dans une nacelle en carbone vitreux et chauffés à 800° C, pendant 24 heures, en tube de silice scellé sous vide. Le sélénium employé est la variété grise hexagonale (MERCK 99, 5 %). Les éléments alcalino-terreux sont des produits FLUKA 99, 5 % livrés sous kérosène.

EuSe est préparé par action de l'hydrogène sélénié sur l'oxyde Eu_2O_3 à 1300° C. L'hydrogène sélénié, obtenu par passage d'hydrogène sur du sélénium fondu à 450° C, traverse ensuite une colonne de pierre ponce chauffée à 500° C qui catalyse cette synthèse. L'hydrogène sélénié

formé perd ses traces d'humidité par passage sur du séléniure d'aluminium porté à 300° C.

B) TECHNIQUES OPERATOIRES ET ANALYTIQUES

1) Techniques de synthèse

a) Réactions à l'état solide

Toutes les préparations par synthèse directe ont été effectuées en tube de silice scellé sous vide, à des températures ne dépassant jamais 1200° C.

Les produits de départ étant oxydables, les mélanges ainsi que les broyages sont effectués en boite à gants, sous atmosphère d'argon U préalablement desséché sur P_2O_5 ; les produits sont alors pastillés sous 10 t/cm^2.

b) Réactions de sulfuration

Le dispositif expérimental utilisé pour sulfurer les uranates alcalino-terreux par CS_2 est représenté sur la figure 2. Les gaz sortant du tube réactionnel sont envoyés dans un barboteur contenant de l'huile de paraffine pour éviter toute entrée d'air durant les réactions.

2) Techniques d'analyse et de caractérisation

a) Analyse radiocristallographique

Les diagrammes de diffraction X de poudre ont été enregistrés selon la méthode Debye-Scherrer, sur compteur proportionnel C. G. R. Théta 60 (CuKα = 1, 5418 Å). Nous avons minimisé les erreurs dues à la méthode d'enregistrement en utilisant comme étalon interne le nitrate de plomb, ce qui permet une précision de 0, 02° sur l'angle de BRAGG. Les déterminations de paramètres cristallins et de groupes de symétrie ont été effectuées à l'aide des chambres de Weissenberg et de précession de Buerger.

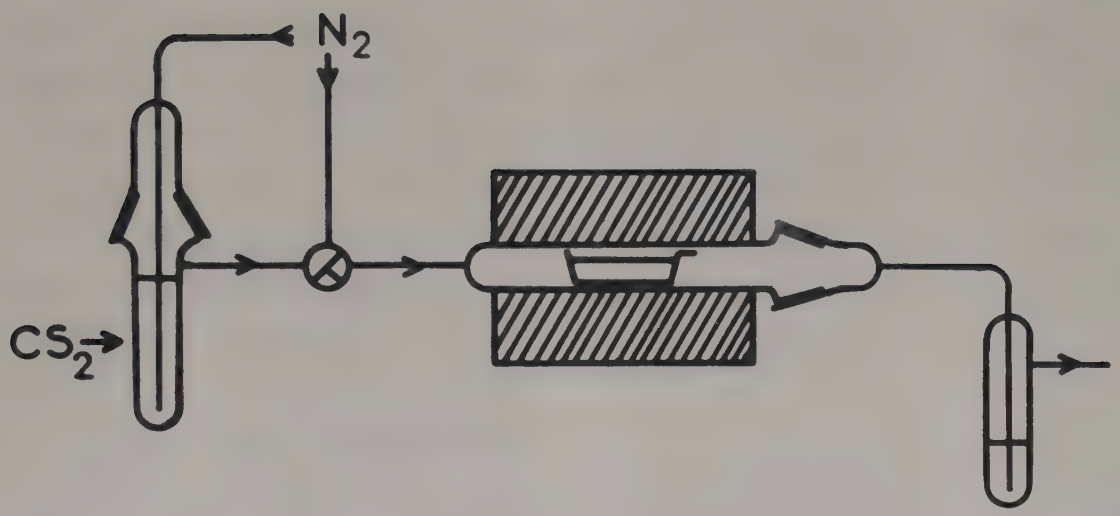


Figure 2

b) Détermination des densités

Les mesures de densité sont effectuées selon la méthode de poussée hydrostatique dans le tétrachlorure de carbone. La densité de ce liquide -1, 594 à 20° C-, très faible par rapport à celui de nos produits -de l'ordre de 8 et 9-, ne permet pas une précision supérieure à 2 %.

c) Dosage des éléments

Lors des réactions de sulfuration des uranates par CS_2, nous avons dosé le soufre dans les produits de réaction par fusion alcalino-oxydante : le mélange du composé à doser et du fondant (K_2CO_3-KNO_3) est broyé en boite à gants, puis introduit en tube de pyrex scellé, puis placé dans un tube d'acier et chauffé à 450° C, pendant 24 heures. Après refroidissement et ouverture du tube "à la perle", le mélange est dissous dans HCl dilué, et on réalise le dosage pondéral des ions sulfate à l'état de $BaSO_4$.

Dans les synthèses effectuées en tube scellé, sous vide, à l'état solide, nous avons vérifié qu'aucun départ gazeux, ni qu'aucune distillation, ne venaient modifier la composition de départ.

d) Mesures magnétiques

Les mesures de susceptibilité paramagnétique sont effectuées dans un montage fonctionnant d'après la méthode de FARADAY : la susceptibilité spécifique χ_s est déterminée par comparaison avec la susceptibilité χ_o du sel de Mohr, considéré comme substance étalon. De 86° K à 300° K, les mesures sont faites sous une pression d'hélium de 500 mm de mercure, dans un cryostat à azote liquide à chauffage interne. Au-dessus de 300° K, le cryostat est remplacé par un four. Une balance CAHN électromagnétique permet une précision de l'ordre de 1/100 sur les valeurs des forces. L'électro-aimant alimenté par un redresseur stabilisé permet de travailler jusqu'à 8000 gauss.

LES SYSTEMES $MX\text{-}UX_2$ (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu) et (X = S, Se)

L'étude des systèmes $MX\text{-}UX_2$, où M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu et X = S, Se, a été faite selon les méthodes décrites au chapitre précédent.

Nous n'avons observé que deux types de combinaisons définies répondant aux formules :

$$MUX_3 \text{ et } MU_2X_5$$

à l'exclusion de toute autre phase.

Quelle que soit la méthode de préparation utilisée -synthèse directe ou sulfuration par CS_2 des monouranates-, les composés MUX_3 n'existent que pour M = Ba et X = S, Se, c'est-à-dire $BaUS_3$ et $BaUSe_3$. Les essais de synthèse d'autres phases MUX_3 à partir des mixtes $MX + UX_2$, avec M = Ca, Sr, Pb, Eu, conduisent en effet à MU_2X_5 selon :

$$2\ MX + 2\ UX_2 \rightarrow MX + MU_2X_5$$

et non pas à MUX_3. Il en est de même pour les essais de sulfuration des monouranates.

Par contre, le traitement, au-dessus de 900° C, des mixtes $MX + 2\ UX_2$, ainsi que la sulfuration par CS_2 des diuranates conduisent aux combinaisons MU_2X_5, avec M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu et X = S, Se.

Remarque : Les essais de sulfuration des uranates par H_2S n'ont conduit à aucun résultat, par suite, sans doute, de phénomènes d'hydrolyse. Les synthèses à partir de MgS se sont avérées négatives.

CHAPITRE II

LES COMPOSES $BaUS_3$ ET $BaUSe_3$ A STRUCTURE DERIVEE DE LA PEROVSKITE

A) PREPARATION

1) Le sulfure d'uranium et de baryum $BaUS_3$ est préparé selon deux méthodes :

- action du sulfure de carbone, en phase vapeur, sur le monouranate de baryum $BaUO_4$; l'équation de la réaction peut être formulée (16) :

$$BaUO_4 + 4\,CS_2 \rightarrow BaUS_3 + 4\,COS + S$$

La réaction s'effectue à 850° C, pendant 15 heures, pour une quantité de monouranate de l'ordre du gramme. Les résultats analytiques -augmentation de masse et dosage du soufre- sont les suivants :

$\Delta_{Pth.} = 7,31\ \%$

$\Delta p_{exp.} = 7,38\ \%$

$S/Ba = 3,02 \pm 0,02$

- réaction à l'état solide, à 1100° C, pendant 48 heures entre le monosulfure de baryum BaS et le sulfure βUS_2.

2) Le séléniure d'uranium et de baryum $BaUSe_3$ est synthétisé à 1000° C, par chauffage du mélange : BaSe + 2 Se + U (ex-hydrure).

B) PROPRIETES CHIMIQUES

$BaUS_3$ et $BaUSe_3$ se présentent sous forme de poudres microcris-

tallines, bleu-noir foncé. $BaUSe_3$ s'hydrolyse très lentement en présence d'air, contrairement à $BaUS_3$.

a) Stabilité thermique

Le sulfure $BaUS_3$ est stable, sous azote ou gaz inerte, à 1000° C. Chauffé sous vide en-dessous de cette température, on n'observe pas non plus de dissociation notable.

b) Action de l'oxygène et du chlore

L'oxydation, sous courant d'oxygène pur, du sulfure $BaUS_3$ ne commence qu'à 260° C, et conduit, à 800° C, à un mélange d'oxyde d'uranium U_3O_8, d'uranate et de sulfate de baryum.

Le chlore réagit très vivement sur $BaUS_3$, à 200° C, avec incandescence du produit. La réaction s'accompagne d'un départ de vapeurs rouges de S_2Cl_2, puis de soufre, à 300° C. Il se forme un mélange complexe dans lequel on peut mettre en évidence des chlorures de baryum et d'uranium UCl_4.

c) Action de l'hydrogène

Traité sous hydrogène, le sulfure $BaUS_3$ perd un peu de soufre sous forme de gaz H_2S, entre 400 et 500° C, jusqu'à la composition $BaUS_{2,80}$, sans modification du diagramme de diffraction X. Jusqu'à 1000° C, nous n'avons pu isoler d'autre phase.

d) Action de l'eau et des acides

L'eau est sans action immédiate sur $BaUS_3$, mais conduit, au bout d'un certain temps, à la formation d'UOS insoluble. Cette hydrolyse est beaucoup plus rapide pour $BaUSe_3$.

Les acides minéraux même dilués et l'acide acétique les attaquent rapidement avec dégagement d'H_2S ou H_2Se.

C) ETUDE STRUCTURALE DES COMPOSES $BaUX_3$ (X = S, Se)

La préparation de $BaUS_3$ et $BaUSe_3$, par synthèse, conduit à de

petits cristaux ; malheureusement, l'examen des clichés de Laüe montre qu'ils sont maclés. Des essais de cristallogénèse dans un fondant ($BaCl_2$) n'ont pas abouti. En conséquence, l'étude structurale a été faite sur poudre.

1) Etude structurale du sulfure $BaUS_3$

L'étude cristallographique de ce composé a été entreprise par suite de l'étroite ressemblance, à une dilatation près, des diagrammes de diffraction X de $BaUS_3$ et de $CaTiO_3$ (figure 3). Il existait donc probablement une analogie structurale entre ces phases, et nous avons entrepris de le vérifier à partir des diagrammes X de poudre.

La structure cristalline de $CaTiO_3$, de type $GdFeO_3$ (17), (18), (19) dérive de la structure fondamentale pérovskite.

a) La structure pérovskite idéale

La maille idéale de la structure pérovskite ABO_3 est cubique : les cations A et B occupent respectivement les sommets et le centre du cube élémentaire, les oxygènes étant placés au centre des faces.

La figure 4 représente cette maille perovskite cubique idéale pour le composé $BaUO_3$ ($a = 4,41$ Å) (20).

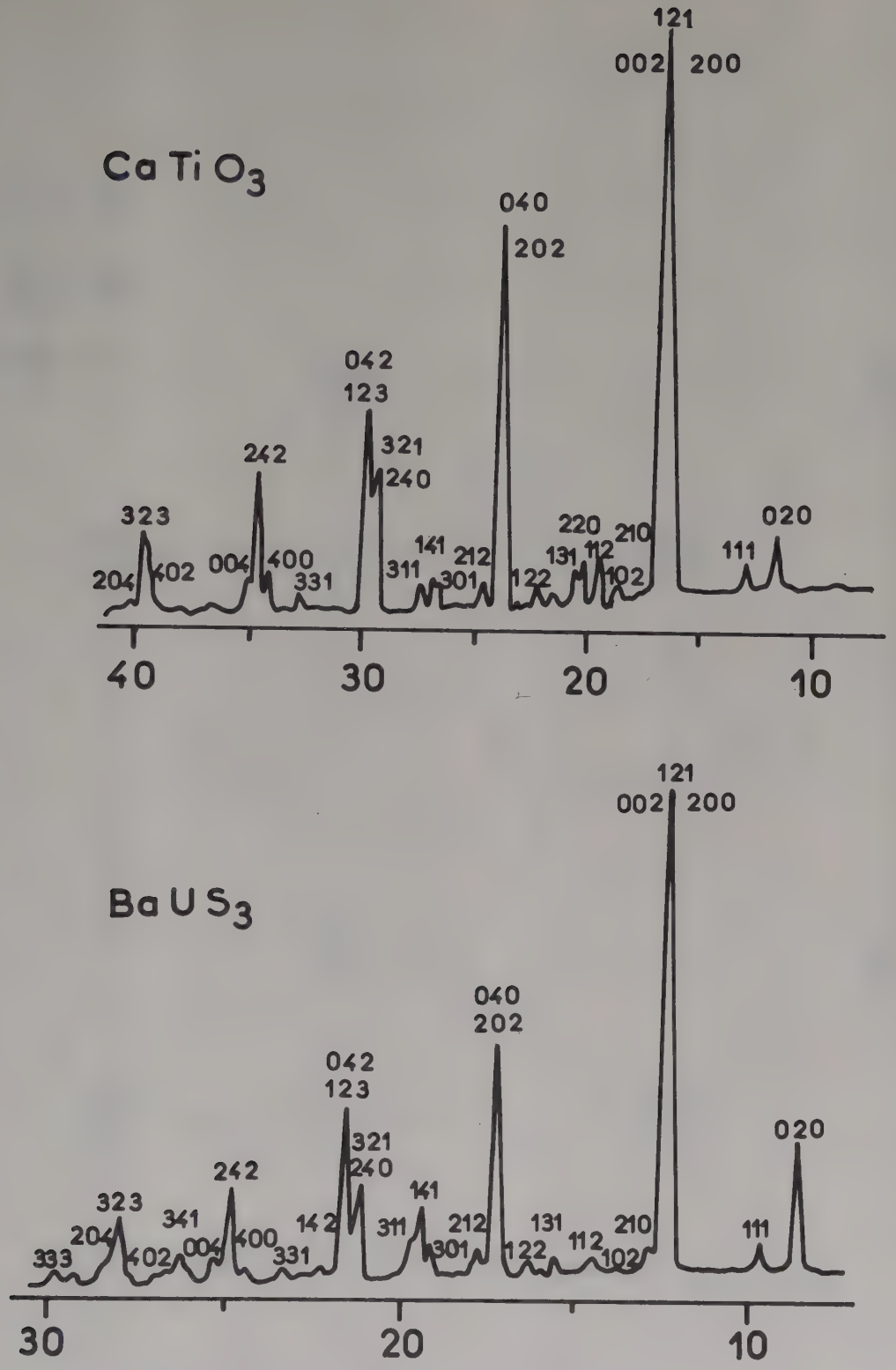
b) Distorsion du réseau pérovskite

En fait, cette symétrie parfaitement cubique est rarement rencontrée et dans $CaTiO_3$, le motif idéal, de paramètre $a' = 3,82$ Å, comporte une distorsion monoclinique, l'angle β devenant égal à 90°48'. Le diagramme Debye-Scherrer peut alors être indexé sur la base d'une grande maille monoclinique comportant huit pseudo-cubes élémentaires (figure 5), de paramètres :

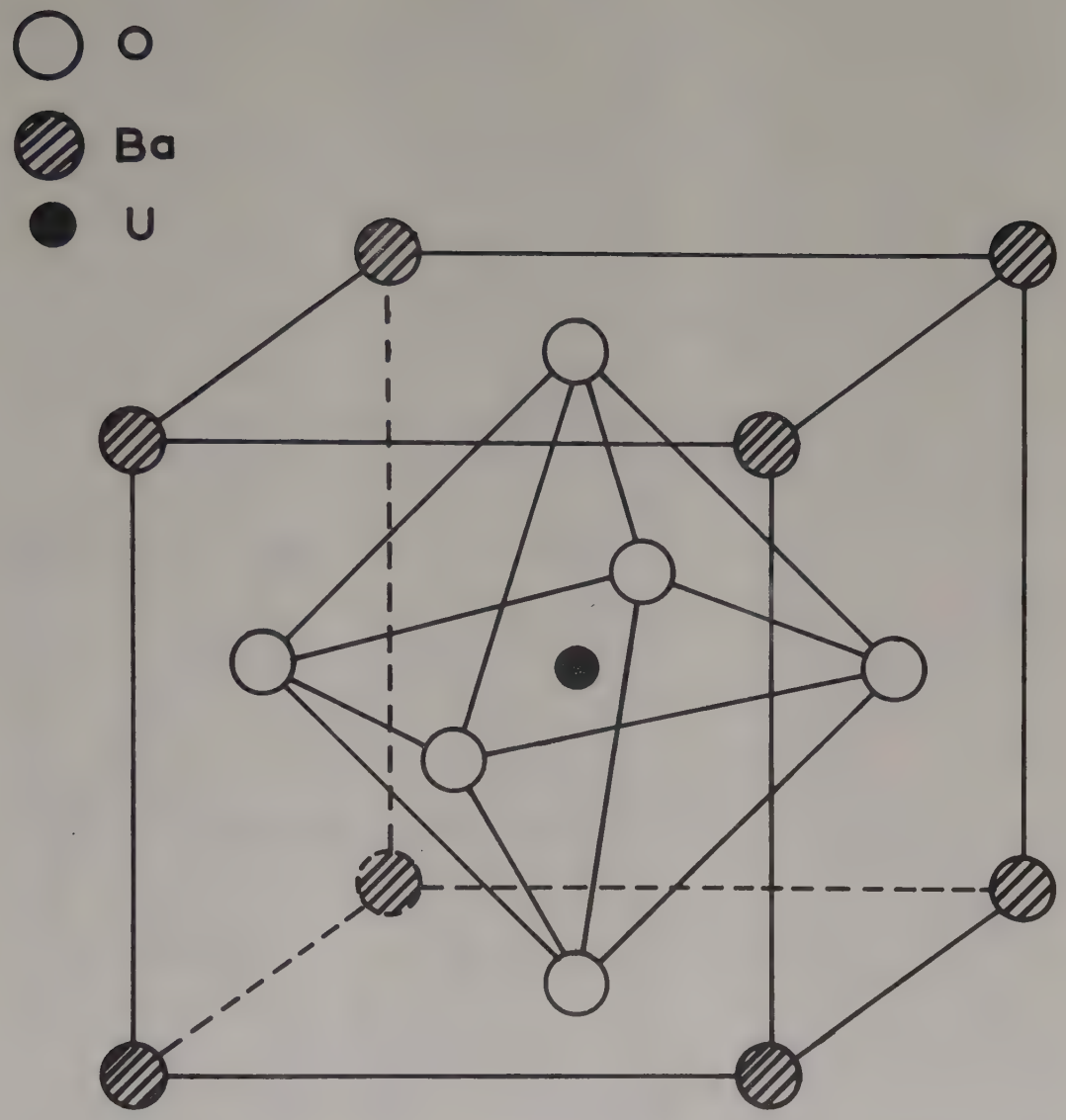
$$a \simeq c \simeq b = 2a' = 7,64 \text{ Å} \qquad \beta = 90° 48'$$

La véritable symétrie de $CaTiO_3$, comme l'ont montré H. F. KAY et P. C. BAILEY (21) sur monocristaux, est cependant orthorhombique (groupe spatial Pnma) ; la maille élémentaire réelle comportant quatre motifs est décrite sur la figure 5. Les paramètres de $CaTiO_3$ sont les suivants :

$$a = 5,44 \text{ Å} \simeq a'\sqrt{2} \qquad b = 7,64 \text{ Å} = 2a' \qquad c = 5,37 \text{ Å} \simeq a'\sqrt{2}$$


Ca Ti O3
121
002
200
040
202
042
123
321
240
242
323
204
402
004
400
331
311
141
212
301
122
131
220
112
210
102
111
020
40
30
20
10
Ba U S3
121
002
200
040
202
042
123
321
240
242
323
204
341
333
402
004
400
331
142
311
141
212
301
122
131
112
210
102
111
020
30
20
10

- Figure 3 -



Maille perovskite cubique de $BaUO_3$

Figure 4

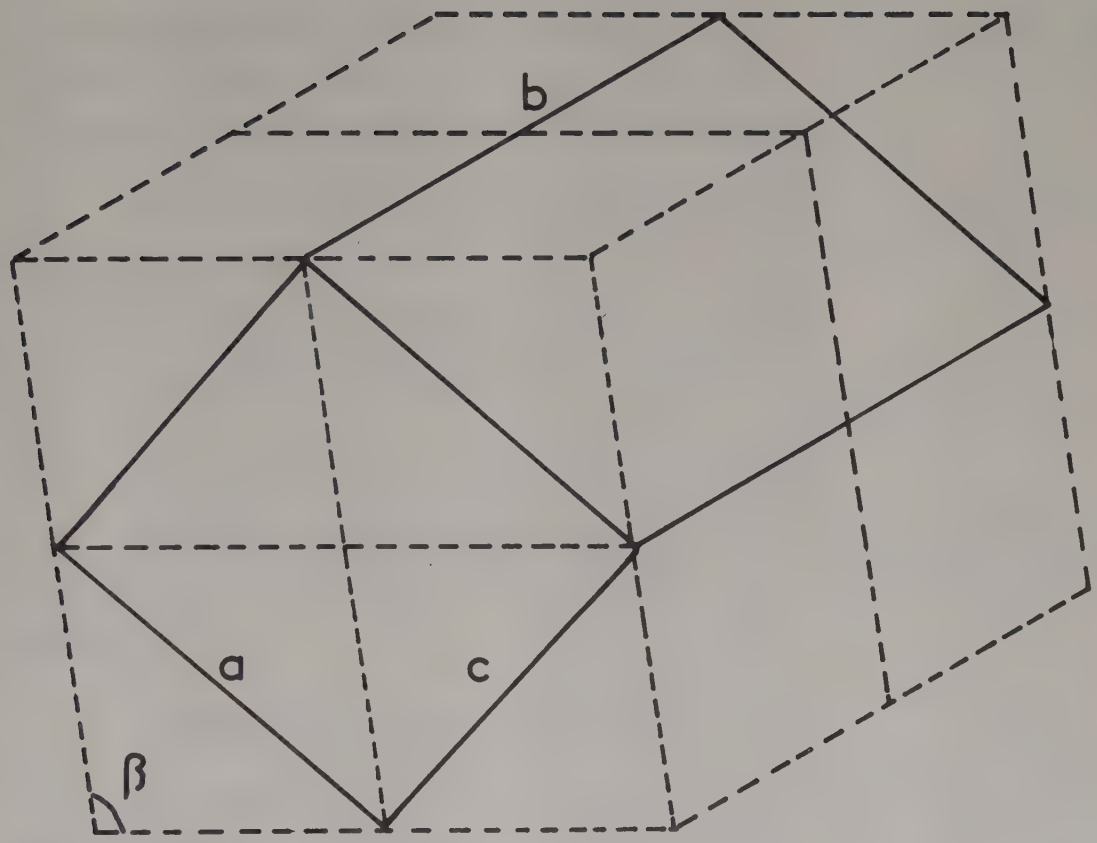


Figure 5

c) Maille cristalline de $BaUS_3$

$BaUS_3$ présente une déformation de la structure pérovskite tout à fait analogue à $CaTiO_3$. On observe sur le diagramme X un dédoublement des raies principales de la structure idéale et l'apparition de raies supplémentaires. La maille cubique idéale de paramètre a' = 5,20 Å est déformée, avec un angle $\beta = 91° 35'$. L'indexation du diagramme Debye-Scherrer de $BaUS_3$ est possible en considérant :

- soit une maille monoclinique de paramètres : $a \simeq b \simeq c = 2a' = 10,395$ Å, $\beta = 91° 35'$, avec Z = 8 ;
- soit une maille orthorhombique, de paramètres :

$$a = 7,455 \pm 0,010 \text{ Å} \qquad b = 10,395 \pm 0,010 \text{ Å} \qquad c = 7,245 \pm 0,005 \text{ Å}$$

avec Z = 4.

Le Tableau I donne les indexations dans cette maille.

Les extinctions systématiques relevées : $0k\ell$: $k + \ell = 2n + 1$

$hk0$: $h = 2n + 1$

sont compatibles avec le groupe Pnma, comme $CaTiO_3$.

La densité expérimentale : $d_{exp.} = 5,57$ coïncide bien avec la densité calculée $d_{calc.} = 5,58$, en considérant quatre motifs par maille orthorhombique.

d) Mesure des intensités de $BaUS_3$

Les intensités des raies de diffraction ont été mesurées au compteur proportionnel sur des échantillons préalablement tamisés à 50 µ. Les mesures ont été faites selon deux méthodes : mesures de l'aire de chaque raie et comptage. L'accord entre ces deux méthodes s'est révélé excellent.

Pour effectuer le comptage, nous avons choisi pour chaque pic deux limites angulaires Θ_1 et Θ_2 entre lesquelles le comptage est effectué pendans un temps $t(s) = \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{v} \times 60$ -v représentant la vitesse de rotation en degrés de la platine goniométrique-. Le goniomètre est d'abord fixé sur Θ_1 et le comptage effectué sur cette position pendant le temps t. Soit N_1 le nombre de coups enregistrés. Le compteur est alors remis au zéro et déclenché de nouveau, en même temps cette fois que le goniomètre. Le comp-

TABLEAU I

$BaUS_3$			
hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
020 101	5,200	5,197 5,196	20
111	4,646	4,647	3
200	3,723	3,727	
121	3,677	3,674	100
002	3,624	3,622	
210	3,506	3,509	4
201	3,321	3,314	<1
102	3,266	3,258	<1
211	3,153	3,157	<1
031 112	3,117	3,125 3,109	2
131	2,884	2,883	2
221	2,796	2,794	<1
122	2,763	2,760	1
040 202	2,598	2,598	45
230 212	2,528	2,537 2,520	4
013 301	2,350	2,352 2,350	5
141 222	2,320	2,324 2,323	9
103 311	2,298	2,297 2,292	5
113	2,238	2,243	<1
321 240	2,136	2,141 2,132	22
042 123	2,103	2,111 2,101	30
142	2,035	2,031	<1
331	1,949	1,945	1
400	1,866	1,864	3
242 410	1,837	1,837 1,834	15
250 004 401	1,810	1,815 1,811 1,805	4
332 251 104	1,759	1,763 1,761 1,760	2

TABLEAU I (suite)

hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
420	1,752	1,754	3
152		1,752	
233	1,744	1,749	3
341		1,743	
114	1,733	1,735	1
024	1,709	1,710	<1
313		1,708	
124	1,658	1,667	3
402		1,657	
161	1,642	1,643	13
323		1,643	
430		1,641	
412		1,636	
204	1,628	1,629	3
252		1,623	
342	1,613	1,609	<1
214			
422	1,578	1,578	1
053		1,575	
351	1,553	1,557	2
224		1,554	
333		1,549	
440	1,514	1,514	1
432	1,486	1,495	2
044		1,486	
441		1,482	
314	1,440	1,449	1
511		1,446	
343		1,441	
442	1,395	1,397	7
361		1,394	
450	1,380	1,387	8
163		1,383	
244		1,380	

tage est arrêté en θ_2. Soit N le nombre de coups enregistrés.

Un comptage identique au premier est alors effectué avec le goniomètre fixé en θ_2 : Soit N_2 le nombre de coups enregistrés. La mesure par balayage du pic est alors reprise dans l'autre sens, et la valeur moyenne de N retenue. La valeur du fond continu sur toute l'étendue du pic est alors prise comme étant la moyenne $(N_1 + N_2)/2$. L'intensité du pic est alors égale à :

$$N - \frac{(N_1 + N_2)}{2}$$

Les intensités des plans réticulaires hkl reliés par une accolade (Tableau III), ont été comptées ensemble, car il y correspond des angles de BRAGG très voisins, et les raies de diffraction "se chevauchent" dans l'intervalle de balayage $\theta_2 - \theta_1$.

Les valeurs finales des intensités représentent la moyenne de cinq mesures. Elles sont normalisées par rapport à la plus intense, prise égale à 100, puis sont ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

e) Analyse structurale

Par analogie avec $CaTiO_3$, nous avons placé les atomes d'uranium, de baryum et de soufre, comme il est indiqué dans le Tableau II, avec, au départ, les coordonnées atomiques de cette structure (21).

Les facteurs de température isotropes, attribués à l'uranium, au baryum et au soufre, ont été respectivement de : 0, 30, 0, 80 et 1, 50.

TABLEAU II

Atomes	Position	Nombre	Coordonnées		
			x	y	z
Ba	4c	4	0, 03	0, 25	0
U	4b	4	0	0	0, 50
S(I)	4c	4	0, 48	0, 25	0, 04
S(II)	8d	8	0, 27	0, 03	- 0, 27

TABLEAU III

hkl	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$
020-101	22	20
111	3,9	3,0
200-121-002	222,4	232,5
210	4,1	7,7
211-031-112	2,6	5,0
131	3,9	6,3
221-122	0,7	1,3
040-202	174,9	174,6
212-230	12,5	14,6
301-013	23,0	28,4
141-222	51,0	53,0
103-311	28,5	28,7
321-240	139,6	160,0
042-123-232	195,3	215,3
331	15,0	15,7
400	28,2	28,2
242-410	163,6	148,6
004-250-401	47,6	40,4
332-251-104 420-152-341 233-114-303 060	84,6	83,5
402-124	24,8	28,2
161-430-323 412	178,5	167,2
204-252	46,6	43,7
053-422-260 134	23,2	24,4
224-351-333 153	35,8	37,2
440	42,7	32,8
432-044-441	83,6	64,1
511-314-343 262-015	57,6	46,8
361-442-521 115-324	134	136,9
163-450-244	166,5	170,4
125-502	88,3	93,6

Un premier calcul du facteur de reliabilité $R = \frac{\Sigma | I_{obs} - I_{calc} |}{\Sigma I_{obs}}$ effectué à partir des coordonnées atomiques précédentes conduit à la valeur R = 0, 18.

Les coordonnées de l'uranium étant imposés par le groupe d'espace Pnma, l'affinement des coordonnées atomiques devrait donc porter sur les positions du baryum et du soufre. Nous avons vérifié qu'il était illusoire d'effectuer un affinement des coordonnées atomiques du soufre, du fait de l'imprécision des mesures d'intensité sur poudre. Aussi, nous avons affiné uniquement les coordonnées x et z du baryum sur 80 réflexions hkl indépendantes. Le facteur de reliabilité a a été calculé pour toutes les valeurs de x comprises entre +0, 03 et +0, 07 et de z comprises entre -0, 02 et + 0, 02, avec un pas de +0, 005. La valeur minimale : R = 0, 080 a été obtenue pour les coordonnées suivantes :

x = 0, 055 ; z = 0

Le Tableau III rassemble les valeurs des intensités calculées et observées.

f) Description de la structure

La figure 6 montre la disposition des atomes dans la maille élémentaire de symétrie orthorhombique.

Les principales distances interatomiques déduites des coordonnées du Tableau II, avec x = 0, 055 et z = 0, sont rassemblées dans le Tableau IV, mais le non-affinement des coordonnées du soufre introduit évidemment une certaine imprécision sur les valeurs annoncées.

TABLEAU IV

4 Ba - S(I)	3, 18 Å ;	3, 38 Å ;	3, 95 Å ;	4, 29 Å
8 Ba - S(II)	(2) 3, 41 Å ;	(2) 3, 54 Å ;	(2) 3, 60 Å ;	(2) 4, 26 Å
2 U - S(I)	(2) 2, 62 Å			
4 U - S(II)	(2) 2, 61 Å ;	(2) 2, 63 Å ;		
S(I) - S(II)	3, 57 Å ;	3, 70 Å ;	3, 72 Å ;	3, 83 Å

Les distances U - S(I) et U - S(II), très voisines, montrent que les

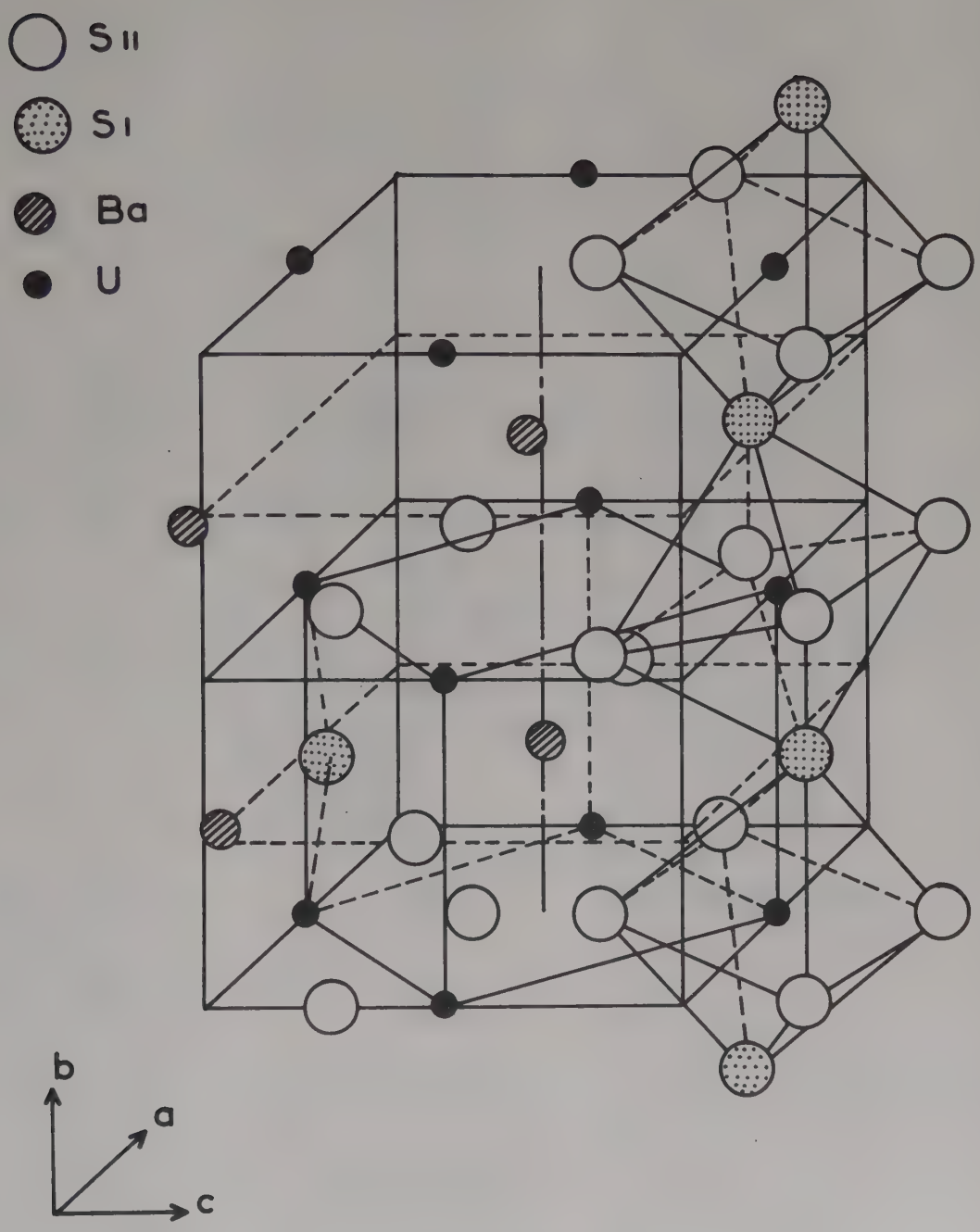


_Figure 6 _

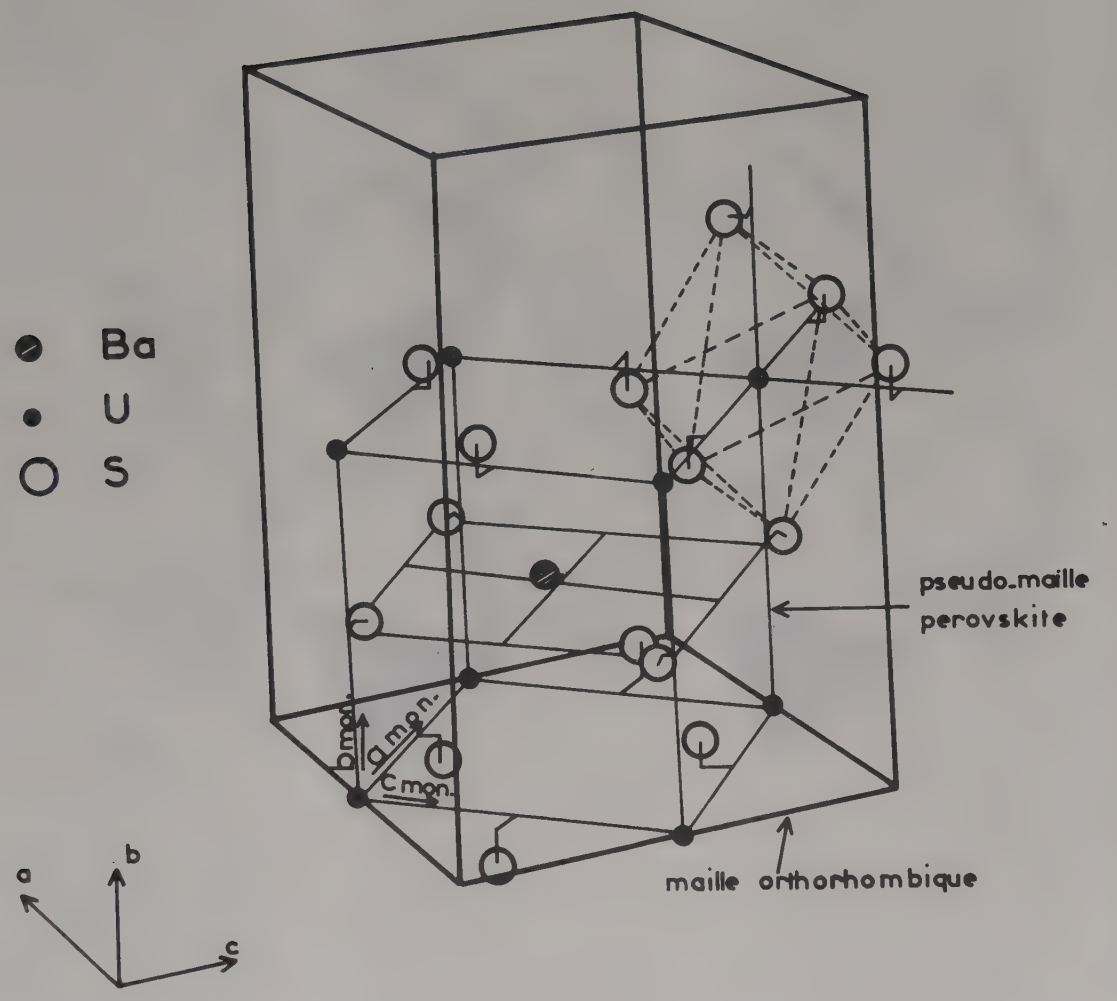
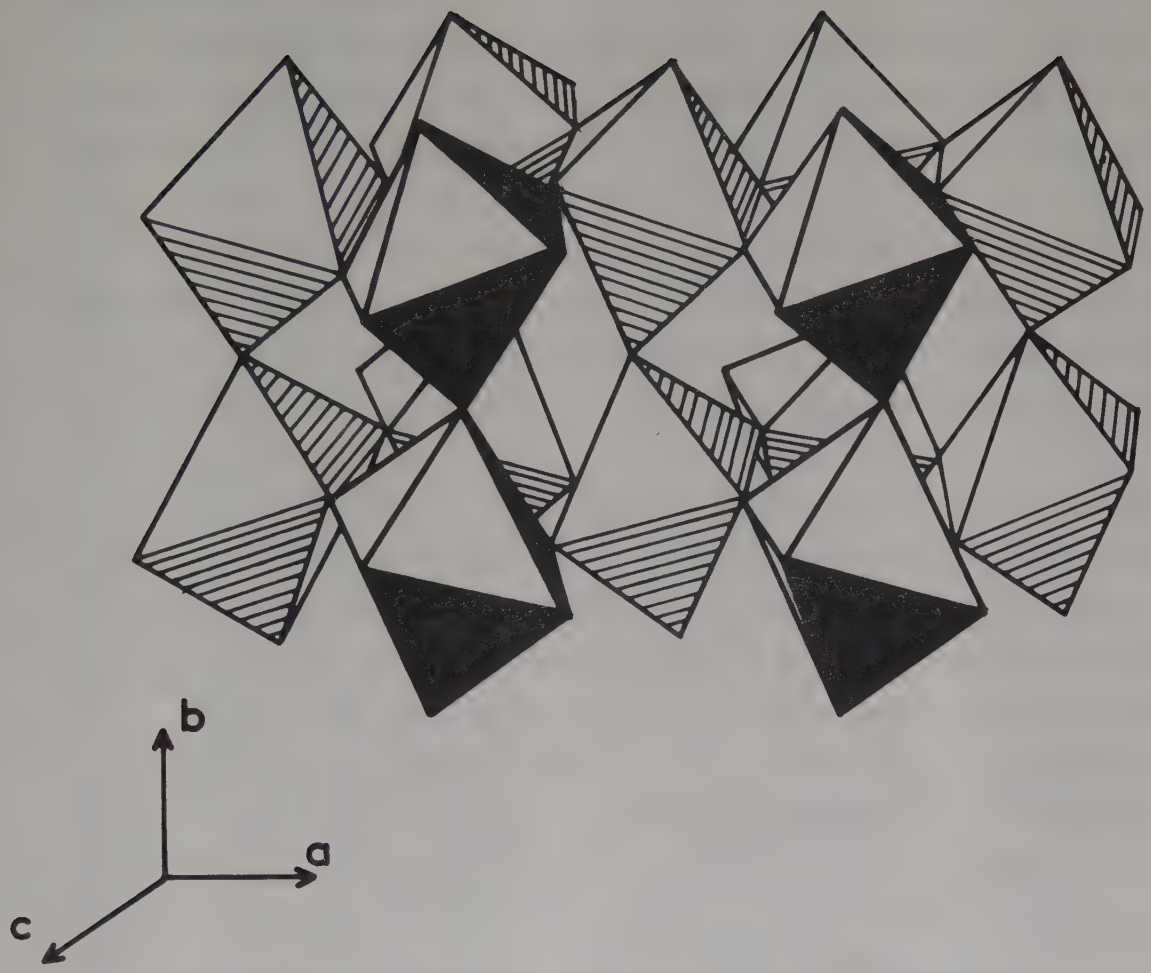

Ba
U
S
pseudo-maille
perovskite
maille orthorhombique
b mon.
a mon.
c mon.
a
b
c

Figure 7



Distorsion des octaédres (US_6) dans $BaUS_3$

- Figure 8 -

octaèdres (US_6) sont très peu déformés ; l'effet du déplacement des soufres de leurs positions idéales dans la maille pérovskite (figure 7) étant de faire tourner et d'incliner légèrement les octaèdres le long de l'axe b tandis que les atomes de baryum se réarrangent pour donner le meilleur empilement. La figure 8 montre d'ailleurs cet arrangement distordu des octaèdres (US_6) parallèlement à l'axe b.

La distance moyenne U-S égale à 2,62 Å est en bon accord avec la somme des rayons ioniques : $R_{U^{4+}} + R_{S^{2-}} = 2,65$ Å, en considérant pour rayon ionique de U^{4+} la valeur déduite de la structure pérovskite de $BaUO_3$, soit $R_{U^{4+}} = 0,81$ Å.

Remarquons que la coordinence octaèdrique de l'uranium U^{4+} est très peu courante : si l'on met à part le monosulfure US, métallique, elle ne se trouve que dans les composés $BaUX_3$ (X = O, S, Se), dans quelques rares phases perovskites (22), (23), ainsi que dans certains complexes tels que $(CH_3)_4N(UCl_6)$ (24).

Le rayon ionique de U^{4+}, que nous observons dans ces "pérovskites" $BaUX_3$ est très inférieur à celui qui a été signalé pour des coordinences plus élevées, puisque, dans le sulfure αUS_2 (25) et dans les composés UL_2X_4 (2), on lui attribue une valeur de 0,98 Å en coordinence 8 de soufre.

Enfin, il est interessant de signaler que dans les composés MUS_3 (M = Fe, Co, Ni) et $BaM'S_3$ (M' = Ti, V, Zr, Ta, Nb), qui présentent une analogie formelle avec $BaUS_3$, seul $BaZrS_3$ possède un type structural analogue dérivé de la pérovskite (26), alors que les sulfures de baryum et des éléments des groupes IVa et Va cristallisent, en général, dans le type structural $BaNiO_3$ (27). Ce fait, qui tient surtout à la taille de l'ion Zr^{4+} ($r \simeq 0,72$ Å) illustre bien le comportement de cet ion qui se situe à mi-chemin entre les éléments de transition 3d et les éléments lourds.

2) Structure du séléniure $BaUSe_3$

Le diagramme de diffraction X de $BaUSe_3$ est tout à fait identique à celui de $BaUS_3$, la déformation de la maille pérovskite étant toutefois un peu plus importante que dans le sulfure ($\beta \simeq 93°$), ce qui s'explique facilement par la différence de taille entre sélénium et soufre.

TABLEAU V

$BaUSe_3$			
hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
020 101	5,404	5,400 5,390	44
111	4,826	4,823	4
200	3,930	3,927	19
121	3,820	3,815	75
002	3,707	3,705	18
201	3,479	3,470	2
102	3,350	3,350	3
211	3,302	3,303	2
031	3,231	3,238	7
112	3,208	3,200	8
131	2,996	2,994	9
221	2,921	2,920	6
122	2,840	2,847	7
040 202	2,698	2,700 2,695	100
230	2,656	2,654	8
212	2,607	2,614	6
301	2,468	2,468	18
141 222 013 311	2,411	2,414 2,411 2,408 2,406	32
103	2,355	2,356	3
113	2,303	2,302	1
321	2,243	2,245	15
240	2,226	2,225	15
042	2,180	2,182	15
123 232	2,160	2,160 2,158	39
142 312	2,103	2,102 2,098	3
033 331	2,035	2,036 2,036	3
400	1,960	1,963	4
223	1,948	1,950	2
410	1,933	1,932	1
242 401	1,907	1,907 1,898	20
420 332 251	1,841	1,845 1,838 1,834	8

TABLEAU V (suite)

hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
341	1,822	1,822	13
152		1,816	
233	1,807	1,808	2
104		1,803	
114	1,777	1,778	4
143		1,776	
313		1,772	
024	1,752	1,752	2
402	1,734	1,735	2
430		1,724	
412	1,706	1,713	14
124		1,710	
161		1,707	
323		1,705	
252	1,680	1,685	4
431		1,679	
342		1,676	
204		1,675	
214	1,653	1,655	7
243		1,653	
422		1,652	
053	1,625	1,626	2
351		1,625	
134	1,610	1,612	2
333		1,608	
224	1,601	1,600	3
261		1,598	
153	1,591	1,592	7
440		1,588	
162		1,586	
432	1,560	1,563	5

La maille monoclinique, contenant huit motifs, a comme paramètres :

$a \simeq b \simeq c = 10,800$ Å $\qquad \beta = 93°20'$

Le spectre Debye-Scherrer (Tableau V) est indexé dans la maille orthorhombique avec :

$a = 7,855 \pm 0,005$ Å $\qquad b = 10,800 \pm 0,010$ Å $\qquad c = 7,410 \pm 0,005$ Å

Les règles d'extinction étant les mêmes que pour $BaUS_3$, le groupe spatial est donc Pnma. La densité mesurée correspond bien à quatre motifs par maille orthorhombique : $d_{exp.} = 6,41$; $d_{calc.} = 6,47$.

Nous avons précisé l'analogie entre les structures du sulfure et du séléniure $BaUX_3$ par la méthode mathématique de J. J. SCHAAL (28). Rappelons que celle-ci revient à chercher la relation qui lie deux ensembles de valeurs constituées respectivement par les intensités I et I' de chacune des raies des deux composés à comparer. Dans le cas où il existe une isotypie, cette relation prend la forme simple :

$$I = AI' + B$$

et l'examen des écarts standards σ_A et σ_B relatifs à chacune des constantes doit, de plus, montrer que la valeur B n'est pas significative (σ_B supérieur ou du même ordre de grandeur que B). La relation se réduit à : $I = AI'$.

Les résultats consignés dans le Tableau VI montrent que l'analogie structurale est bien vérifiée et nous n'avons pas cru utile de reprendre l'étude de structurale complète de $BaUSe_3$

TABLEAU VI

	A	B	σ_A	σ_B	r
$BaUS_3$ / $BaUSe_3$	0, 97	0, 47	0, 14	5, 12	0, 97

D) PROPRIETES MAGNETIQUES

Dans l'étude structurale des phases $BaUS_3$ et $BaUSe_3$, nous avons

supposé que l'uranium était à l'état d'ions U^{4+}, ce qui semblait évident de par leur formule. Il était intéressant de confirmer ce degré d'oxydation de l'uranium par des mesures de susceptibilité paramagnétique, et d'examiner si ces phases, comme les pérovskites déformées, ne présentaient pas de phénomènes d'interactions magnétiques à basse température.

Les mesures ont été effectuées, pour le composé $BaUS_3$, entre 4° K et 600° K, grâce à l'amabilité de Monsieur le Professeur M. POUCHARD, de l'Université de BORDEAUX, que nous remercions vivement.

Les susceptibilités magnétiques ont été corrigées du diamagnétisme des ions, dont les valeurs en u. e. m. cgs (10^{-6}) sont les suivantes :

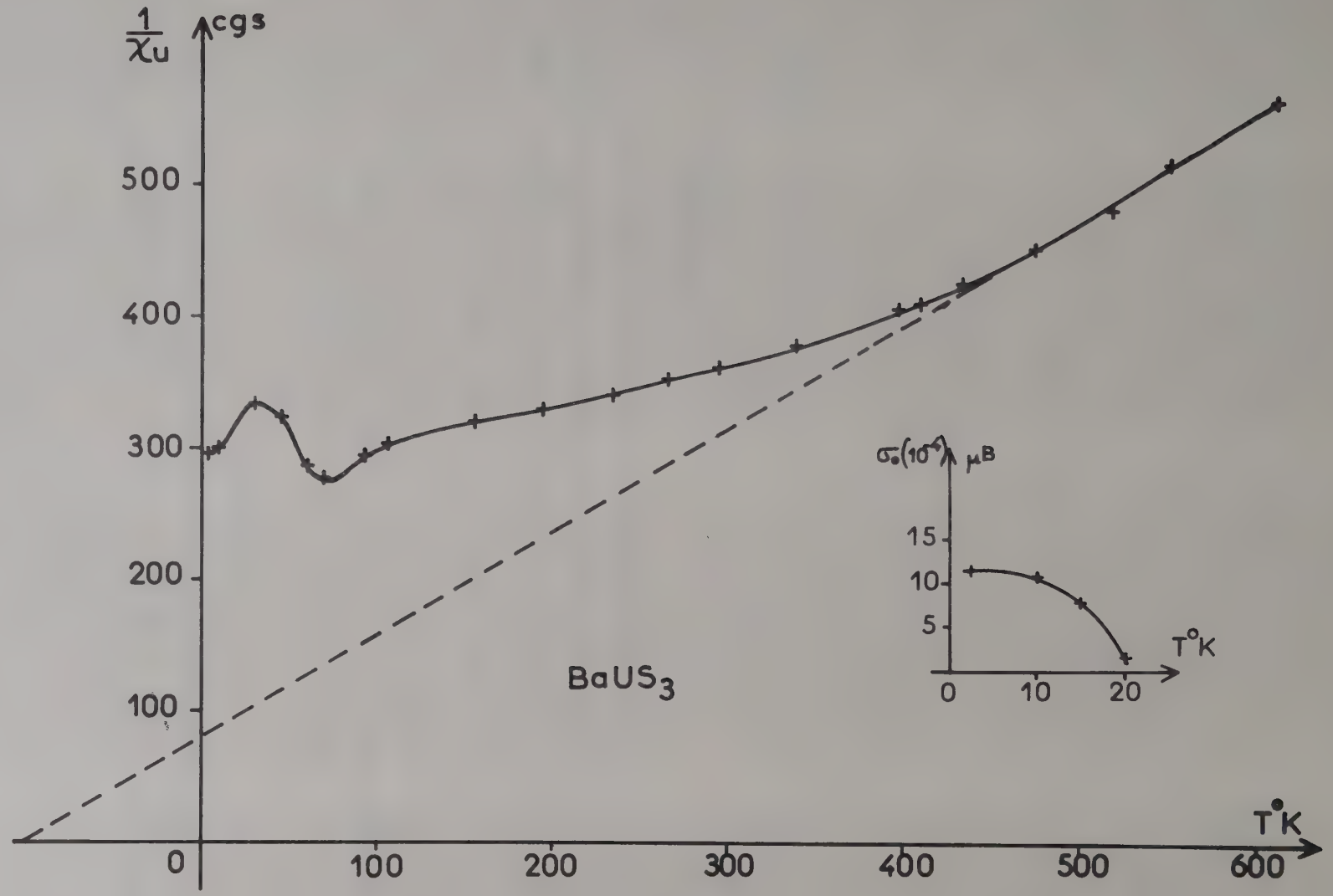
U^{4+} : - 35 $\quad$ Ba^{2+} : - 16 $\quad$ S^{2-} : - 38

$BaUS_3$ est antiferromagnétique avec un point de Néel à 68 ± 3° K. Une composante ferromagnétique, probablement liée à une distorsion du réseau cristallin, apparaît en dessous de 20° K ; sa valeur à 4° K est $\sigma_o = 0,0013\ \mu B$. Ce résultat est tout à fait en accord avec les études magnétiques effectuées sur les phases telles que $NaMF_3$ (M = Mn, Fe, Ni) (29) dérivant de la structure pérovskite, type $GdFeO_3$: elles sont antiferromagnétiques avec de faibles composantes ferromagnétiques en dessous du point de Néel.

La figure 9 représente les variations de σ_o (exprimé en magnétons de Bohr) et de $1/\chi_u$ avec la température. Nous voyons que $1/\chi_u = f(T)$ présente une inflexion vers 400° K ; la loi de Curie-Weiss n'est suivie qu'au-dessus de cette température, et on peut alors en déduire les constantes suivantes :

$C = 1,25 \pm 0,02 \quad \mu_{eff} = 3,16 \pm 0,05\ \mu B \quad \Delta = 105 \pm 10°$ K.

Cette valeur du moment magnétique effectif, très voisine de celle observée pour le sulfure βUS_2 ($\mu_{eff} = 3,14\ \mu B$) (13), confirme la présence d'uranium tétravalent dans $BaUS_3$, et le caractérise en coordinence octaèdrique de soufre.


1/χu cgs
500
400
300
200
100
0
100
200
300
400
500
600
T°K
BaUS3
σ₀(10⁻³) μB
15
10
5
T°K
0
10
20

_ Figure 9_

CHAPITRE III

LES COMPOSES MU_2X_5
(M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu) et (X = S, Se)

A) LES SULFURES MU_2S_5

1) Préparation

a) Les sulfures d'uranium et des éléments alcalino-terreux, de formule MU_2S_5 (M = Ca, Sr, Ba), sont préparés par action du sulfure de carbone, en phase vapeur, sur les diuranates MU_2O_7 alcalino-terreux, selon :

$$MU_2O_7 + 7\ CS_2 \rightarrow MU_2S_5 + 7\ COS + 2\ S$$

La réaction est effectuée à 850-900° C, pendant 15 heures, pour une quantité de diuranate de l'ordre du gramme. Les résultats analytiques, rassemblés dans le Tableau VII, conduisent à la formule MU_2S_5.

TABLEAU VII

	CaU_2S_5	SrU_2S_5	BaU_2S_5
$\Delta p_{th.}$	7,64 %	7,10 %	6,61 %
$\Delta p_{exp.}$	7,76 %	7,24 %	6,68 %
S/M	5,05 ± 0,04	5,07 ± 0,04	5,03 ± 0,04

Toutefois, cette méthode n'est pas applicable au cas de M = Eu et Pb, car les diuranates correspondants ne sont pas connus.

b) Une seconde méthode de préparation permet la synthèse de toutes les phases MU_2S_5 ; elle consiste à chauffer à 1100° C le mélange des sulfures MS et du sulfure d'uranium βUS_2, pendant 48 heures. L'emploi d'uranium pulvérulent et de soufre est également possible : la réaction est alors très exothermique et beaucoup plus difficile à contrôler, aussi nous préférons l'utilisation du sulfure US_2, d'obtention et de pureté satisfaisantes.

2) Propriétés chimiques

Les sulfures MU_2S_5 se présentent, en général, sous forme de poudre noire microcristalline, facilement manipulable à l'air ; PbU_2S_5 est bien cristallisé.

a) Stabilité thermique

Les sulfures MU_2S_5, sauf pour M = Ba, sont stables sous azote ou gaz inerte à 1000° C. BaU_2S_5 présente, dès 800° C, un début de décomposition, avec apparition de $BaUS_3$.

CaU_2S_5, traité à 800° C, sous vide secondaire dynamique, se décompose : on observe un départ de soufre important et de CaS ; il reste du monosulfure US.

b) Action de l'hydrogène

Le sulfure CaU_2S_5 n'est pratiquement pas attaqué par l'hydrogène en-dessous de 750° C, mais à 1000° C, on observe un début de décomposition, avec départ de soufre et apparition de sulfure de calcium. Le diagramme X du solide restant comporte, outre la raie intense de CaS, les raies caractéristiques de la phase de départ : celle qui reste est donc déficitaire en calcium et en soufre par rapport à CaU_2S_5. Nous espérions, par cette méthode, aboutir au composé CaU_2S_4 (1).

Par contre, BaU_2S_5, traité dans les mêmes conditions, conduit à un mélange dans lequel on observe, outre BaU_2S_5, la phase $BaUS_3$.

c) Action de l'oxygène

Les sulfures MU_2S_5, traités sous oxygène, à 200° C, conduisent à

l'oxyde d'uranium U_3O_8 et à un mélange de diuranate et de sulfate de baryum.

d) Les sulfures MU_2S_5 sont solubles dans les acides même dilués.

3) Etude radiocristallographique

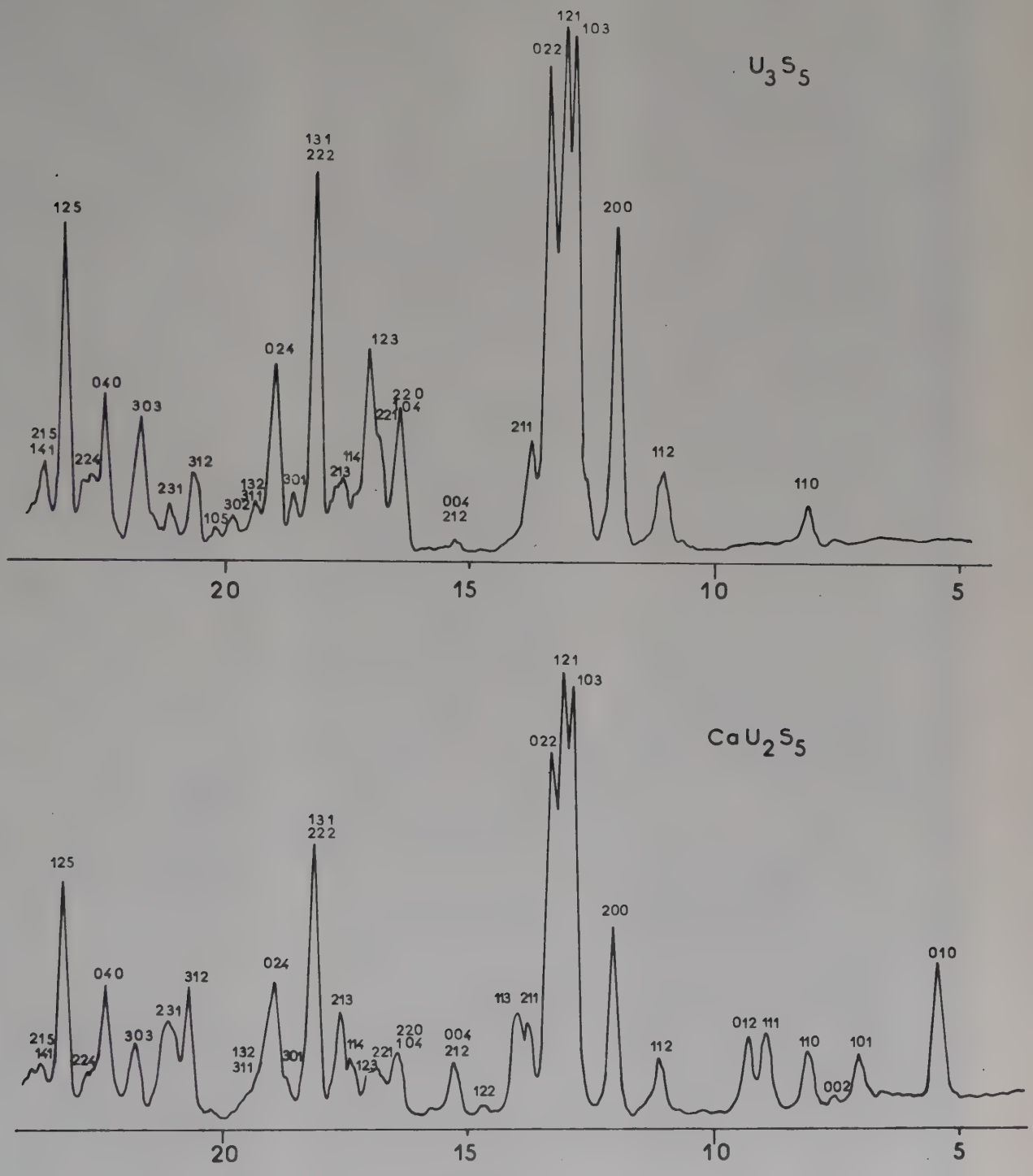
L'indexation du diagramme Debye-Scherrer de CaU_2S_5 a été possible par suite de sa ressemblance avec celui du sulfure U_3S_5 orthorhombique préparé par M. PICON et J. FLAHAUT (12). La figure 10 montre l'étroite ressemblance des enregistrements de ces deux composés ; CaU_2S_5 présentant, toutefois, plusieurs raies supplémentaires dont une caractéristique à $\theta = 5,45°$. Cette analogie s'explique bien par le remplacement de U(IV) par Ca(II) de même rayon : les paramètres b et c de CaU_2S_5 sont pratiquement identiques à ceux du sulfure U_3S_5 ; le paramètre a est toutefois légèrement inférieur dans CaU_2S_5.

Les diagrammes X des sulfures MU_2S_5 sont très voisins (Tableaux VIII à XII), mais présentent une dilatation de la maille liée à l'augmentation des rayons des cations ; ils sont indexés dans le même système orthorhombique, avec des paramètres rassemblés dans le Tableau suivant :

TABLEAU XIII

	a(Å)	b(Å)	c(Å)
U_3S_5	7,425 ± 0,010	8,110 ± 0,005	11,740 ± 0,010
CaU_2S_5	7,390 ± 0,010	8,115 ± 0,005	11,740 ± 0,010
SrU_2S_5	7,447 ± 0,004	8,275 ± 0,005	11,760 ± 0,010
PbU_2S_5	7,445 ± 0,008	8,275 ± 0,005	11,760 ± 0,010
EuU_2S_5	7,442 ± 0,005	8,265 ± 0,005	11,760 ± 0,010
BaU_2S_5	7,520 ± 0,010	8,455 ± 0,005	11,830 ± 0,010

Nous avons pu obtenir des monocristaux, de l'ordre du millimètre, de PbU_2S_5 (figure 11), lors des préparations ou mieux par méthode de transport en phase gazeuse, à partir du mélange : $PbS + 2\ US_2 + \varepsilon I_2$, placé dans


U_3S_5
125
215
141
224
040
303
231
312
105
302
132
311
024
301
131
222
114
213
123
221
220
104
004
212
211
121
103
022
200
112
110
20
15
10
5
CaU_2S_5
125
215
141
224
040
303
231
312
132
311
024
301
131
222
213
114
123
221
220
104
004
212
122
113
211
121
103
022
200
112
012
111
110
101
002
010
20
15
10
5

- Figure 10 -

Figure 11

TABLEAU VIII

CaU_2S_5			
hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
010	8,116	8,115	40
101	6,254	6,254	12
002	5,867	5,870	2
110	5,464	5,464	13
111	4,960	4,954	15
012	4,760	4,756	17
112	4,000	3,999	14
200	3,692	3,695	45
201	3,520	3,524	5
103	3,455	3,458	100
121	3,401	3,404	100
022	3,346	3,338	80
211	3,232	3,233	22
113	3,183	3,181	22
122	3,038	3,041	2
004 212	2,925	2,935 2,918	12
220 104	2,727	2,732 2,727	15
221	2,662	2,661	12
123	2,636	2,632	10
114	2,585	2,585	11
213	2,547	2,550	28
130	2,534	2,540	
131 222	2,478	2,482 2,477	75
301	2,409	2,411	6
024	2,377	2,378	35
310	2,356	2,357	10
132	2,333	2,331	6
311 204	2,309	2,311 2,298	2
223 105	2,232	2,240 2,237	1
214	2,216	2,211	1
312 230	2,184	2,187 2,183	30
115 231	2,151	2,157 2,146	25
133	2,137	2,131	

TABLEAU IX

SrU_2S_5			
hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
010	8,283	8,275	20
101	6,298	6,292	5
110	5,532	5,536	5
111	5,005	5,010	5
012	4,790	4,793	5
112	4,030	4,030	6
200	3,726	3,724	25
103	3,461	3,468	100
121		3,457	
210	3,386	3,395	40
022		3,384	
211	3,262	3,262	8
113	3,202	3,199	7
212	2,940	2,940	4
004		2,940	
014	2,771	2,770	25
220		2,767	
104	2,735	2,734	5
203	2,698	2,699	10
221		2,694	
123	2,659	2,658	5
114	2,592	2,597	7
130		2,586	
213	2,570	2,566	8
222	2,503	2,504	38
032		2,497	
301	2,429	2,429	2
024	2,402	2,397	15
310	2,385	2,378	
312	2,206	2,204	10
231	2,178	2,178	4
115	2,159	2,164	5
133		2,159	
303	2,094	2,097	11
321		2,094	
232	2,071	2,074	12
040		2,069	
224	2,014	2,015	8
034		2,012	
322	2,001	2,001	
125	1,965	1,972	35
141		1,965	
006		1,960	

TABLEAU X

BaU_2S_5			
hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
010	8,457	8,455	16
101	6,357	6,347	1
110	5,610	5,619	5
111	5,084	5,076	2
012	4,842	4,849	3
020	4,230	4,227	8
112	4,073	4,075	5
200	3,760	3,760	24
103	3,503	3,495	100
022	3,442	3,440	65
210		3,435	
211	3,314	3,300	13
113	3,231	3,229	2
004	2,959	2,960	2
030	2,810	2,819	3
220		2,809	
221	2,730	2,733	16
203		2,722	
123	2,690	2,693	11
130	2,633	2,639	8
114		2,619	
213	2,592	2,591	8
032	2,536	2,544	40
222		2,538	
301	2,453	2,452	1
132	2,407	2,410	20
310		2,403	
302	2,303	2,308	1
124		2,308	
105	2,254	2,258	1
230		2,250	
312	2,222	2,226	15
231		2,215	
115	2,180	2,182	2
321	2,113	2,121	72
303		2,116	
040		2,114	
232		2,107	
034	2,040	2,040	2
224		2,037	
140		2,035	

TABLEAU XI

PbU_2S_5			
hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
010	8,283	8,277	3
110	5,530	5,535	5
020	4,140	4,139	8
112	4,030	4,030	9
200	3,720	3,722	50
103	3,468	3,468	100
121		3,458	
210	3.388	3,395	30
022		3,384	
211	3,261	3,262	8
004	2,949	2,940	2
212		2,940	
014	2,763	2,770	12
220		2,767	
030		2,759	
104	2,743	2,735	4
203	2,698	2,699	7
221		2,694	
123	2,658	2,658	10
114	2,593	2,596	8
130	2,585	2,587	
213	2,563	2,566	9
222	2,506	2,504	38
032		2,498	
301	2,428	2,428	5
024	2,397	2,397	18
310	2,379	2,377	15
132		2,368	
105	2,243	2,243	2
312	2,201	2,203	10
231	2,174	2,178	8
303	2,094	2,096	13
321		2,094	
232	2,076	2,074	15
040	2,067	2,069	30
224	2,018	2,015	8
034		2,012	
322	2,001	2,001	
125	1,971	1,972	3
141		1,966	
006		1,960	

TABLEAU XII

EuU_2S_5			
hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
010	8,283	8,265	6
101	6,298	2,288	2
110	5,540	5,532	5
111	5,010	5,005	3
012	4,795	4,790	2
020	4,132	4,132	2
112	4,032	4,028	5
200	3,726	3,722	28
103	3,458	3,466	100
121		3,454	
210	3,376	3,393	40
022		3,380	
211	3,261	3,260	9
113	3,200	3,197	3
004	2,940	2,938	2
212		2,938	
014	2,763	2,768	3
220		2,765	
104	2,728	2,732	9
203	2,695	2,698	8
221		2,692	
123	2,653	2,655	6
114	2,593	2,594	3
130		2,583	
213	2,567	2,565	6
131	2,521	2,523	8
222	2,501	2,502	36
032		2,495	
301	2,429	2,427	2
024	2,392	2,394	18
310	2,379	2,375	
132	2,367	2,365	
105	2,237	2,241	< 1
312	2,201	2,202	8
231	2,174	2,176	3
115		2,163	
133	2,153	2,156	2
303	2,094	2,096	12
321		2,093	
232	2,065	2,072	15
040		2,066	

un gradient de température 1100 → 1020° C ; leur étude radiocristallographique a confirmé que PbU_2S_5 cristallisait dans le système orthorhombique avec les paramètres précédemment annoncés.

Les extinctions systématiques relevées :

$h00 : h = 2n + 1$ $\qquad 00\ell : \ell = 2n + 1$ $\qquad 0k\ell : \ell = 2n + 1$

sont compatibles avec le groupe spatial $P2_122_1$ ou avec le groupe $Pcm2_1$.

Les densités expérimentales, relevées dans le Tableau XIV, sont en bon accord avec les densités calculées en considérant quatre motifs par maille, comme pour U_3S_5.

TABLEAU XIV

	$d_{calc.}$	$d_{exp.}$
U_3S_5	8,22	8,16
CaU_2S_5	6,38	6,28
SrU_2S_5	6,63	6,57
PbU_2S_5	7,73	7,60
EuU_2S_5	7,24	7,12
BaU_2S_5	6,83	6,67

B) LES SELENIURES MU_2Se_5 (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu)

1) Préparation

Les séléniures MU_2Se_5 (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu) sont préparés à partir des mélanges : MSe + 2 U + 4 Se. Dans cette synthèse, un très léger excès de sélénium par rapport à la composition stoechiométrique fait apparaître, comme lors de la préparation de αUSe_2, un peu de la phase USe_3 monoclinique. Il est donc préférable de se placer en défaut de sélénium d'environ 2 % pour être certain d'obtenir des phases pures. : elles existent entre les compositions $MU_2Se_{4,80}$ et $MU_2Se_{4,95}$. Nous préférons donc utiliser de l'uranium ex-hydrure et du sélénium plutôt que du séléniure

αUSe_2. Après traitement de 12 heures, à 600° C, la température est maintenue au-dessus de 800° C pendant 24 heures.

2) Propriétés chimiques

Les composés MU_2Se_5 sont noirs et pulvérulents ; ils sont beaucoup plus altérables à l'air que les sulfures correspondants. Ils s'hydrolysent assez rapidement à l'air, en dégageant du gaz H_2Se, et en prenant une couleur brun-rouge due à la présence du sélénium amorphe rouge : les spectres de diffraction X montrent la présence de UOSe et de l'anhydride sélénique SeO_2.

Ils se décomposent partiellement, sous vide, dès 1150° C, avec formation des séléniures MSe et USe_3. Ils sont solubles dans les acides minéraux, même dilués.

3) Etude cristallographique

Le remplacement du soufre par du sélénium dans les composés MU_2S_5, conduit à des substitutions isostructurales ; les diagrammes Debye-Scherrer des séléniures MU_2Se_5, donnés dans les Tableaux XV à XIX, s'apparentent beaucoup à ceux des sulfures correspondants.

Il a été possible d'isoler des monocristaux de PbU_2Se_5, lors des préparations ; leur étude a permis de vérifier que la maille est orthorhombique, et les groupes spatiaux possibles identiques à ceux de PbU_2S_5.

On peut indexer les diagrammes de poudre de tous les séléniures avec des paramètres rassemblés dans le Tableau XX. Dans le Tableau XXI sont groupées les valeurs des densités mesurées et calculées avec quatre motifs par maille.

C) PROPRIETES MAGNETIQUES DES SULFURES MU_2S_5

Nous avons effectué des mesures de susceptibilité paramagnétique entre 85° K et 300° K sur les composés MU_2S_5, beaucoup plus stables que

TABLEAU XV

CaU_2Se_5			
hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
010	8,457	8,450	25
101	6,549	6,542	10
002	6,125	6,130	1
110	5,709	5,705	10
111	5,173	5,173	11
012	4,966	4,962	12
112	4,182	4,176	10
200	3,866	3,867	26
201	3,680	3,688	4
103	3,605	3,613	60
121	3,547	3,549	55
022	3,479	3,479	55
211	3,398	3,380	20
113	3,325	3,322	10
122	3,170	3,173	12
004 212	3,058	3,065 3,050	6
220 104	2,848	2,853 2,849	25
221	2,778	2,778	50
123	2,755	2,746	
114	2,698	2,700	22
213 130	2,656	2,665 2,646	28
131 222	2,590	2,587 2,586	100
301	2,522	2,523	20
024 310	2,477	2,480 2,466	55
132	2,429	2,430	7
204	2,398	2,402	4
223 105	2,332	2,339 2,337	4
312 230	2,284	2,287 2,277	25
231 133	2,232	2,239 2,228	22
321	2,170	2,166	25
040 313	2,113	2,112 2,111	40
224	2,094	2,088	20

TABLEAU XVI

SrU_2Se_5			
hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
010	8,604	8,600	20
101	6,578	6,575	4
110	5,790	5,773	6
111	5,227	5,224	5
012	4,994	4,994	6
112	4,214	4,204	5
200	3,893	3,894	25
103	3,614	3,621	85
121		3,599	
210	3,528	3,547	36
022		3,521	
211	3,409	3,408	15
113	3,346	3,337	2
122	3,207	3,208	8
212	3,075	3,071	6
004		3,067	
014	2,884	2,889	5
220		2,886	
104	2,849	2,854	24
203	2,813	2,820	40
221		2,810	
123	2,769	2,769	25
114	2,698	2,708	30
130		2,690	
213	2,682	2,680	
222	2,612	2,612	100
032		2,597	
301	2,541	2,540	17
024	2,494	2,497	45
132	2,468	2,464	6
230	2,307	2,308	29
312		2,303	
231	2,270	2,269	14
115	2,253	2,258	13
133		2,247	
303	2,191	2,192	25
321		2,187	
232	2,157	2,160	39
040		2,150	
313	2,122	2,124	5

TABLEAU XVII

BaU_2Se_5			
hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
010	8,809	8,805	15
101	6,636	6,631	4
110	5,867	5,865	8
111	5,308	5,297	6
012	5,061	5,052	7
020	4,408	4,402	1
112	4,250	4,250	7
200	3,934	3,932	24
103	3,644	3,644	100
210	3,589	3,590	35
022		3,584	
211	3,453	3,447	10
113	3,375	3,367	<1
122	3,254	3,260	7
004	3,078	3,084	8
030	2,930	2,935	7
220		2,932	
221	2,857	2,853	70
203		2,842	
123	2,805	2,807	24
130	2,750	2,749	25
114	2,730	2,730	
213	2,701	2,704	13
032	2,648	2,650	100
222		2,648	
301	2,563	2,564	14
024	2,520	2,526	50
132		2,512	
310		2,512	
311	2,468	2,462	3
302	2,416	2,412	4
124		2,405	
105	2,349	2,354	4
230		2,352	
214		2,340	
312	2,320	2,326	35
231	2,309	2,310	
115	2,275	2,274	10
303	2,201	2,210	55
040		2,201	
232		2,197	

TABLEAU XVIII

PbU_2Se_5			
hkl	$d_{obs.}$ (A)	$d_{calc.}$ (A)	I/Io
010	8,605	8,605	5
110	5,776	5,774	10
111	5,233	5,224	1
012	4,999	4,995	1
020	4,303	4,302	3
112	4,210	4,205	7
200	3,897	3,894	35
103	3,616	3,621	100
121		3,600	
210	3,530	3,547	50
022		3,522	
211	3,411	3,408	14
122	3,208	3,209	7
212	3,078	3,071	7
004		3,067	
014	2,886	2,889	14
220		2,887	
104	2,855	2,854	18
203	2,814	2,820	31
221		2,810	
123	2,768	2,770	42
114	2,714	2,708	25
130	2,698	2,691	
213	2,682	2,680	
222	2,610	2,612	95
032		2,598	
301	2,538	2,539	20
024	2,492	2,497	35
310		2,485	
132	2,468	2,464	11
105	2,338	2,340	5
230	2,302	2,309	25
312		2,303	
231	2,271	2,269	13
115	2,262	2,259	9
303	2,191	2,191	27
321		2,187	
040	2,152	2,151	39
224	2,103	2,102	5
034	2,089	2,095	6
322		2,089	
125	2,051	2,056	42
141		2,045	
006		2,045	

TABLEAU XIX

EuU_2Se_5			
hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
010	8,588	8,585	10
101	6,578	6,573	4
110	5,760	5,768	7
111	5,215	5,220	5
012	4,983	4,991	5
020	4,286	4,292	1
112	4,194	4,201	6
200	3,890	3,890	25
103 / 121	3,598	3,620 / 3,595	95
022	3,512	3,518	35
211	3,401	3,406	17
122	3,204	3,206	9
212 / 004	3,072	3,069 / 3,068	11
014 / 220	2,881	2,888 / 2,884	5
104	2,845	2,854	21
203 / 221	2,805	2,819 / 2,807	40
123	2,763	2,768	33
114	2,698	2,708	
130 / 213	2,682	2,687 / 2,679	25
222 / 032	2,604	2,610 / 2,594	100
301	2,545	2,538	18
024 / 310	2,484	2,496 / 2,484	40
132	2,461	2,461	3
124	2,379	2,377	3
105 / 214	2,326	2,340 / 2,320	2
230 / 312	2,298	2,306 / 2,302	30
231	2,264	2,266	10
133	2,243	2,245	9
303 / 321	2,183	2,191 / 2,185	27
232 / 040	2,146	2,158 / 2,147	30
313	2,117	2,123	3

TABLEAU XX

	a(Å)	b(Å)	c(Å)
U_3Se_5	7, 773 ± 0, 010	8, 450 ± 0, 005	12, 260 ± 0, 010
CaU_2Se_5	7, 734 ± 0, 010	8, 450 ± 0, 005	12, 260 ± 0, 010
SrU_2Se_5	7, 789 ± 0, 007	8, 600 ± 0, 005	12, 270 ± 0, 010
PbU_2Se_5	7, 788 ± 0, 005	8, 605 ± 0, 005	12, 270 ± 0, 010
EuU_2Se_5	7, 785 ± 0, 005	8, 585 ± 0, 005	12, 270 ± 0, 010
BaU_2Se_5	7, 864 ± 0, 010	8, 805 ± 0, 005	12, 340 ± 0, 010

TABLEAU XXI

	$d_{calc.}$	$d_{exp.}$
U_3Se_5	9, 15	8, 99
CaU_2Se_5	7, 55	7, 38
SrU_2Se_5	7, 74	7, 60
PbU_2Se_5	8, 70	8, 57
EuU_2Se_5	8, 28	8, 09
BaU_2Se_5	7, 84	7, 64

les séléniures correspondants. Cette étude avait pour but de confirmer la présence d'uranium tétravalent, mais surtout de caractériser ces diverses phases, car les données de la littérature, très insuffisantes sur les propriétés magnétiques des chalcogénures d'uranium, sont inexistantes pour les phases sulfurées ternaires.

Nous avons représenté sur les figures 12, 13 et 14 les variations de $1/\chi_u = f(T)$, pour les composés où le cation divalent est diamagnétique ($M = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}) et $1/\chi = f(T)$ pour $M = Eu^{2+}$, après correction du diamagnétisme des ions dont les valeurs, en u. e. m. cgs ($. 10^{-6}$), sont regroupées ci-dessous :

$$Ca^{2+} = -8 \quad ; \quad Sr^{2+} = -32 \quad ; \quad Pb^{2+} = -28 \quad ; \quad Eu^{2+} = -22$$

La loi de Curie-Weiss : $\chi = \frac{C}{T + \Delta}$ est parfaitement vérifiée pour tous les composés, dans tout le domaine de température, et le Tableau XXII en résume les caractéristiques magnétiques.

TABLEAU XXII

Composés	C	μ_{eff} (μB)	Δ
CaU_2S_5	1, 37 ± 0, 02	3, 31 ± 0, 05	95 ± 10° K
SrU_2S_5	1, 42 ± 0, 02	3, 37 ± 0, 05	110 ± 10° K
PbU_2S_5	1, 48 ± 0, 02	3, 45 ± 0, 05	100 ± 10° K
BaU_2S_5	1, 59 ± 0, 02	3, 57 ± 0, 05	100 ± 10° K
EuU_2S_5	10, 68 ± 0, 02		65 ± 10° K

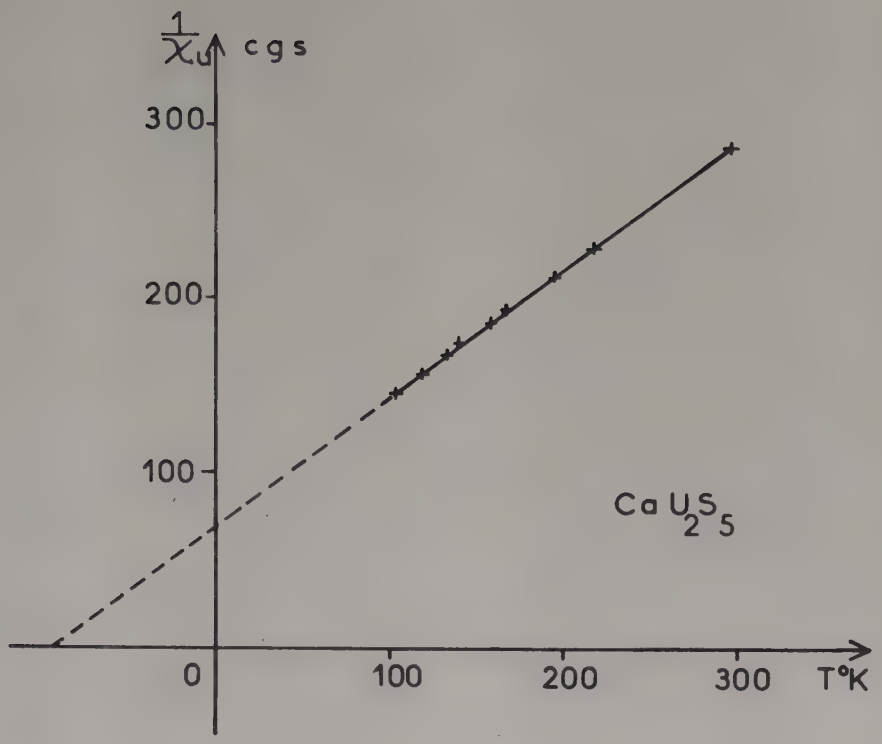
Les valeurs des moments magnétiques effectifs de l'uranium dans les sulfures MU_2S_5, calculées par la relation : $\mu_{eff} = \sqrt{8C}$, sont comprises dans le domaine 3, 31-3, 57 μB, c'est-à-dire entre la valeur 2, 83 μB correspondant au moment de "spin seul" pour deux électrons célibataires, et la valeur 3, 58 μB pour l'ion U^{4+}, avec la configuration $5f^2$, dans l'état fondamental $^3H_4$. Ceci confirme bien la présence d'uranium au degré d'oxydation IV dans ces composés.

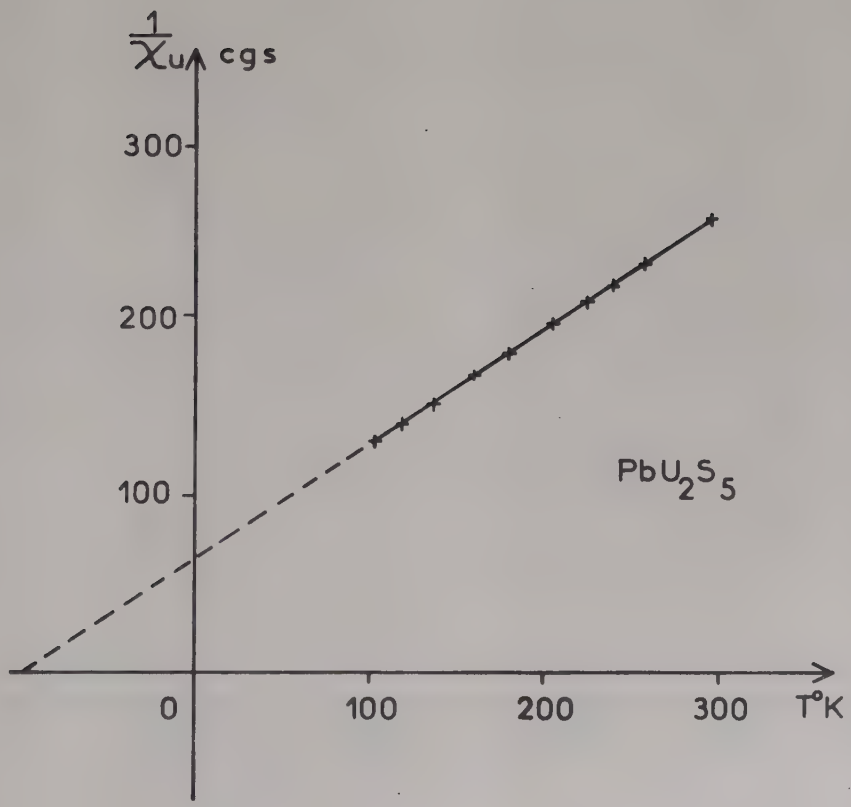
Pour le composé EuU_2S_5, la constante de Curie mesurée $C_{mes} = 10, 68$

s'explique par la présence d'ion Eu^{2+}, de configuration $4f^7$, état fondamental $^8S_{7/2}$, qui présente un moment théorique : $\mu_{eff} = 7,86$. On en déduit la constante de Curie relative à l'uranium tétravalent :

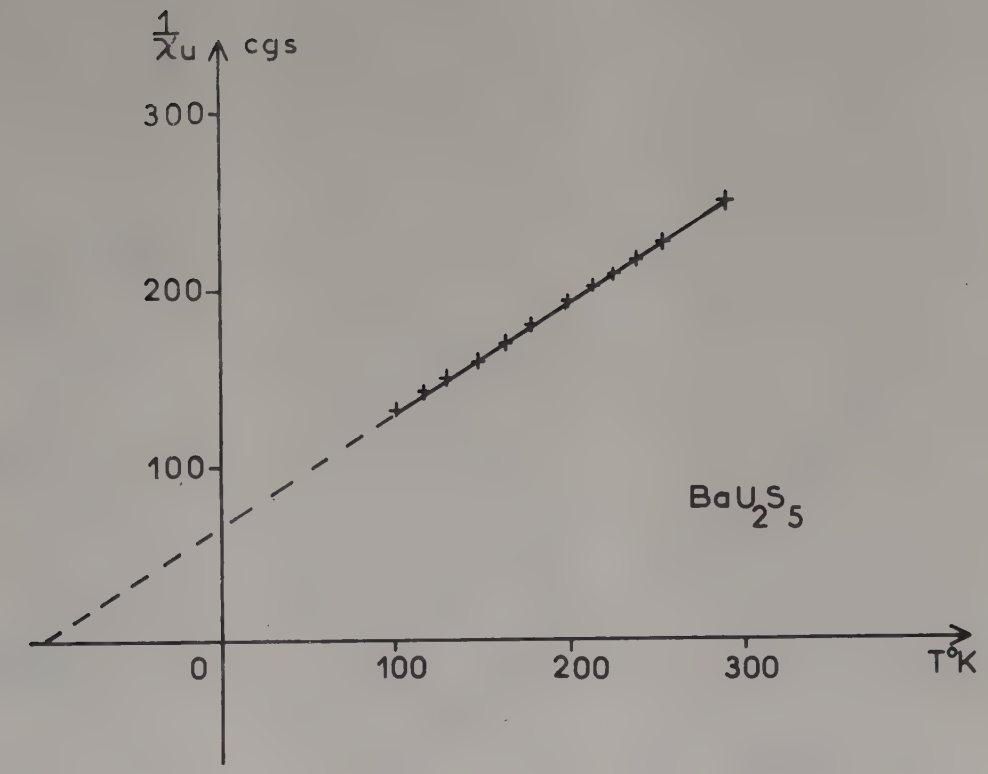
$$C_{U^{4+}} = \frac{C_{mes.} - C_{Eu^{2+}}}{2} = 1,41.$$

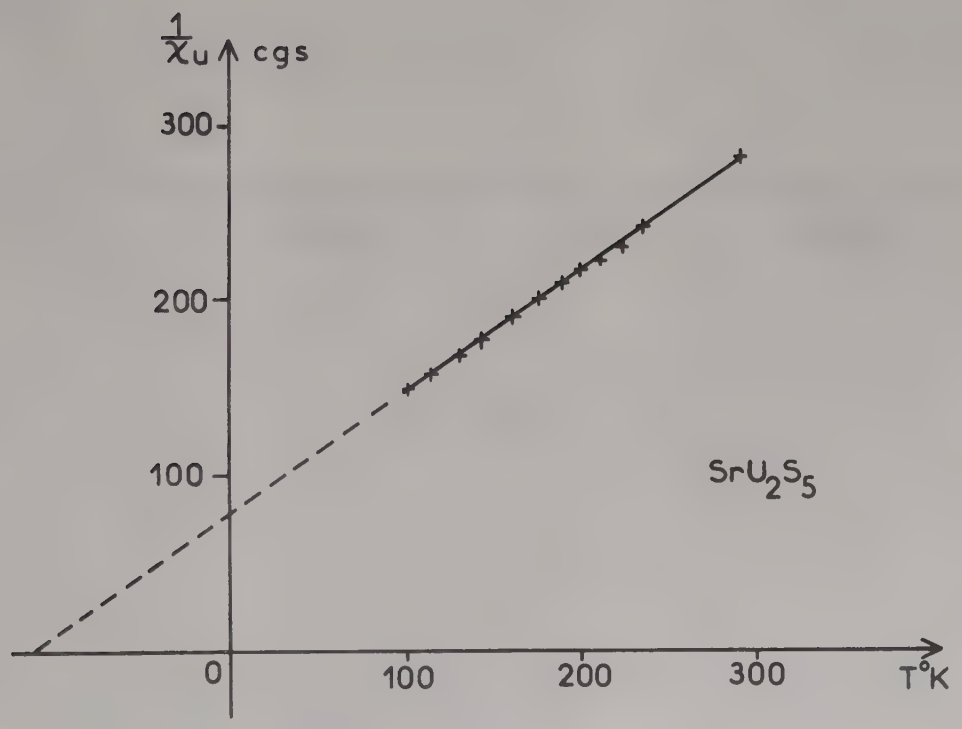
Cette valeur est comparable à celle que nous obtenons pour les autres composés MU_2S_5.


1/χu cgs
300
200
100
0
100
200
300
T°K
Ca U2 S5

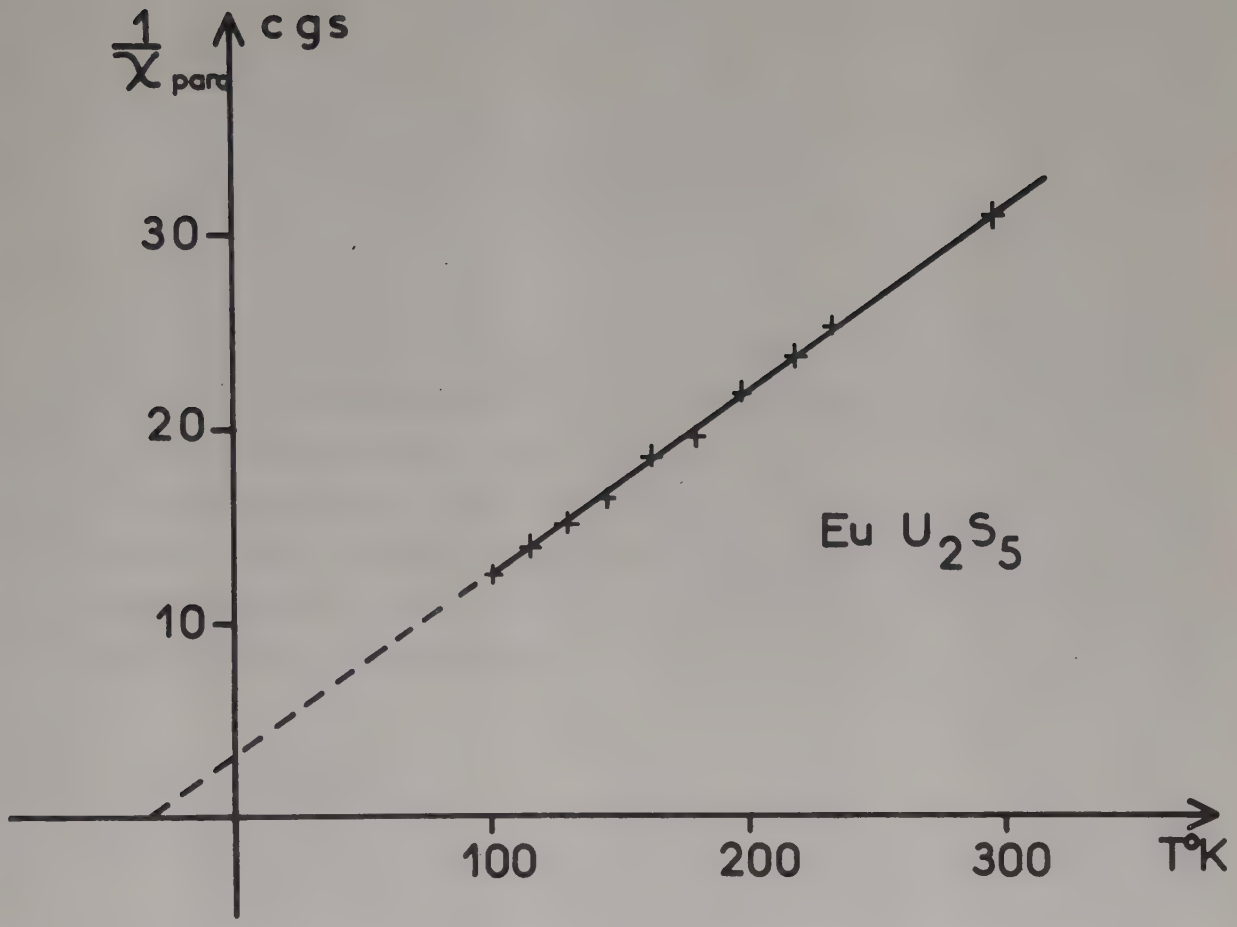

1/χu cgs
300
200
100
0
100
200
300
T°K
Pb U2 S5

- Figure 12 -


1/χu cgs
300
200
100
0
100
200
300
T°K
BaU2S5


1/χu cgs
300
200
100
0
100
200
300
T°K
SrU2S5

_ Figure 13 _



_ Figure 14 _

CHAPITRE IV

LES SOLUTIONS SOLIDES $M_xU_{3-x}Se_5$ (M = Ca, Sr, Ba, Pb)

Comme nous l'avons montré, il existe une analogie cristallographique entre les chalcogénures U_3X_5 et les composés ternaires MU_2X_5 ; on pouvait donc penser qu'il existait des solutions solides $M_xU_{3-x}X_5$, ces solutions solides ont pu, en effet, être préparées, par synthèse, pour les séléniures, mais pas pour les sulfures, probablement pour des raisons de réactivité chimique : les sulfures sont toujours obtenus à des températures plus élevées que les séléniures.

1) Préparation

Les solutions solides $M_xU_{3-x}Se_5$ sont préparées à partir des mélanges : x MSe + (3-x) U + (5-x) Se, traités en tube scellé selon la méthode décrite précédemment ; les synthèses se font dès 820° C pour M = Pb, mais à 1180° C pour les éléments alcalino-terreux ; ces produits obtenus se présentent sous forme de poudre noire microcristalline.

Lors des essais de préparation des solutions solides $M_xU_{3-x}S_5$, on obtient toujours un mélange de MU_2S_5 et du sulfure αUS_2 quadratique déficitaire.

2) Etude radiocristallographique

L'examen au compteur proportionnel révèle une solution solide, orthorhombique et continue entre les limites U_3Se_5 (x = 0) et MU_2Se_5 (x = 1).

Des essais effectués pour des compositions $x > 1$ conduisent à des mélanges comprenant en proportions plus ou moins importantes : MU_2Se_5, MSe et USe_3 monoclinique.

Les trois paramètres augmentent avec x pour M = Sr, Pb, Ba ; a et c varient très peu, pour M = Sr et Pb, mais de façon plus notable pour M = Ba ; par contre, la variation du paramètre b est très importante pour ces trois éléments, et la loi de Végard est suivie, comme le montre la figure 15.

Pour M = Ca, par suite de la proximité des rayons de Ca(II) et de U(IV), la variation des paramètres le long de la solution solide n'est pas significative. Par contre, on observe une diminution progressive de l'intensité de certaines raies de diffraction entre les limites CaU_2Se_5 et U_3Se_5 : la plus caractéristique est la raie 010, d'intensité ≃ 30 % pour CaU_2Se_5 et d'intensité nulle pour U_3Se_5.

L'intensité de cette raie 010, dans les composés MU_2Se_5, décroît régulièrement en fonction du numéro atomique de l'élément M ; elle est éteinte dans U_3Se_5.

La figure 16 montre l'évolution des positions et des intensités des raies de diffraction avec la composition de la solution solide $Sr_xU_{3-x}Se_5$. On peut remarquer plus particulièrement :

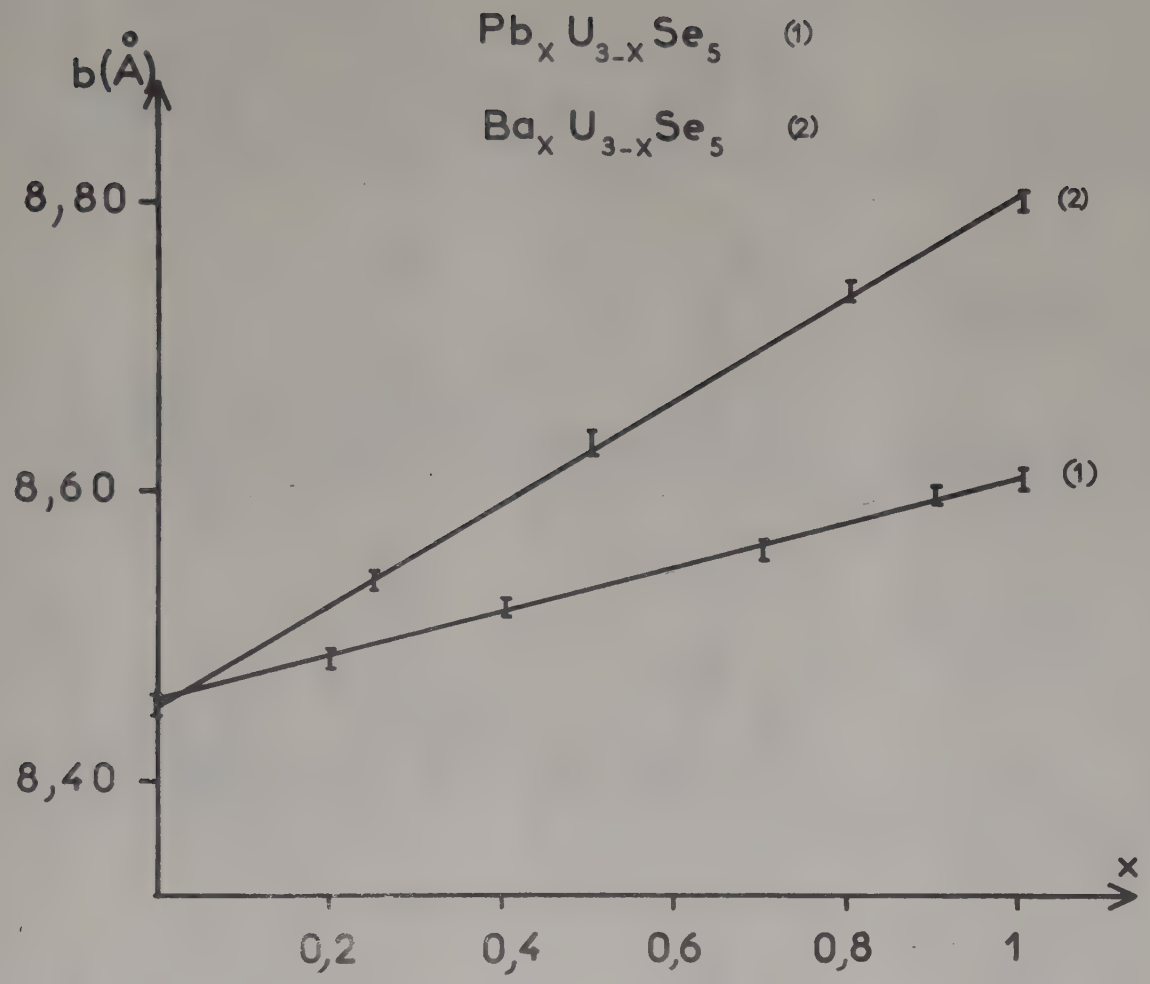
- l'évolution de l'intensité de la raie 010 :

x	1	0,75	0,50	0,25	0
I %	20	13	6	<1	0

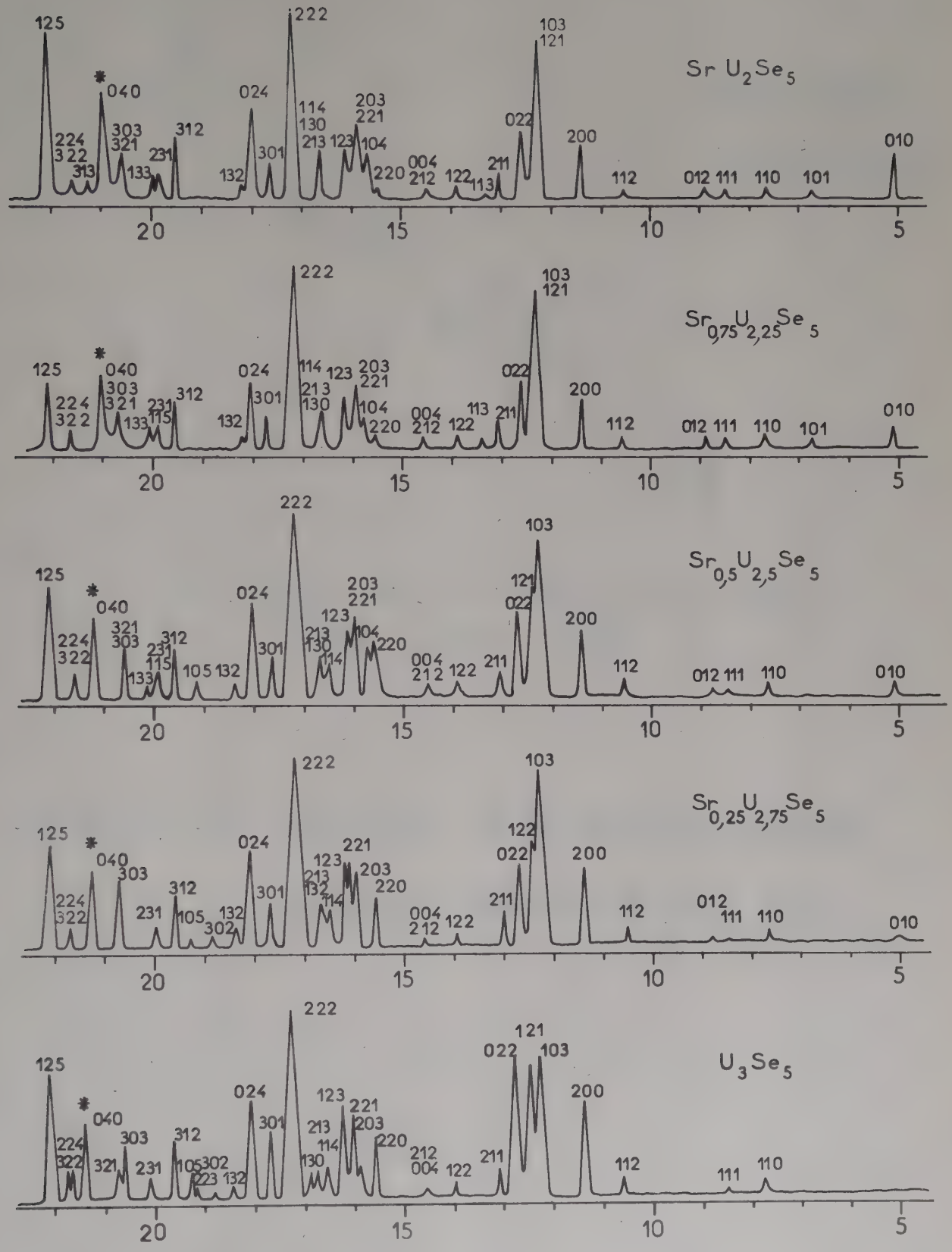
- le déplacement de la raie 040, lié à l'augmentation du paramètre b.

Les mesures de densité, effectuées pour différentes compositions de la solution solide $Sr_xU_{3-x}Se_5$, montrent qu'il s'agit d'une substitution de l'uranium par l'élément alcalino-terreux (figure 17).

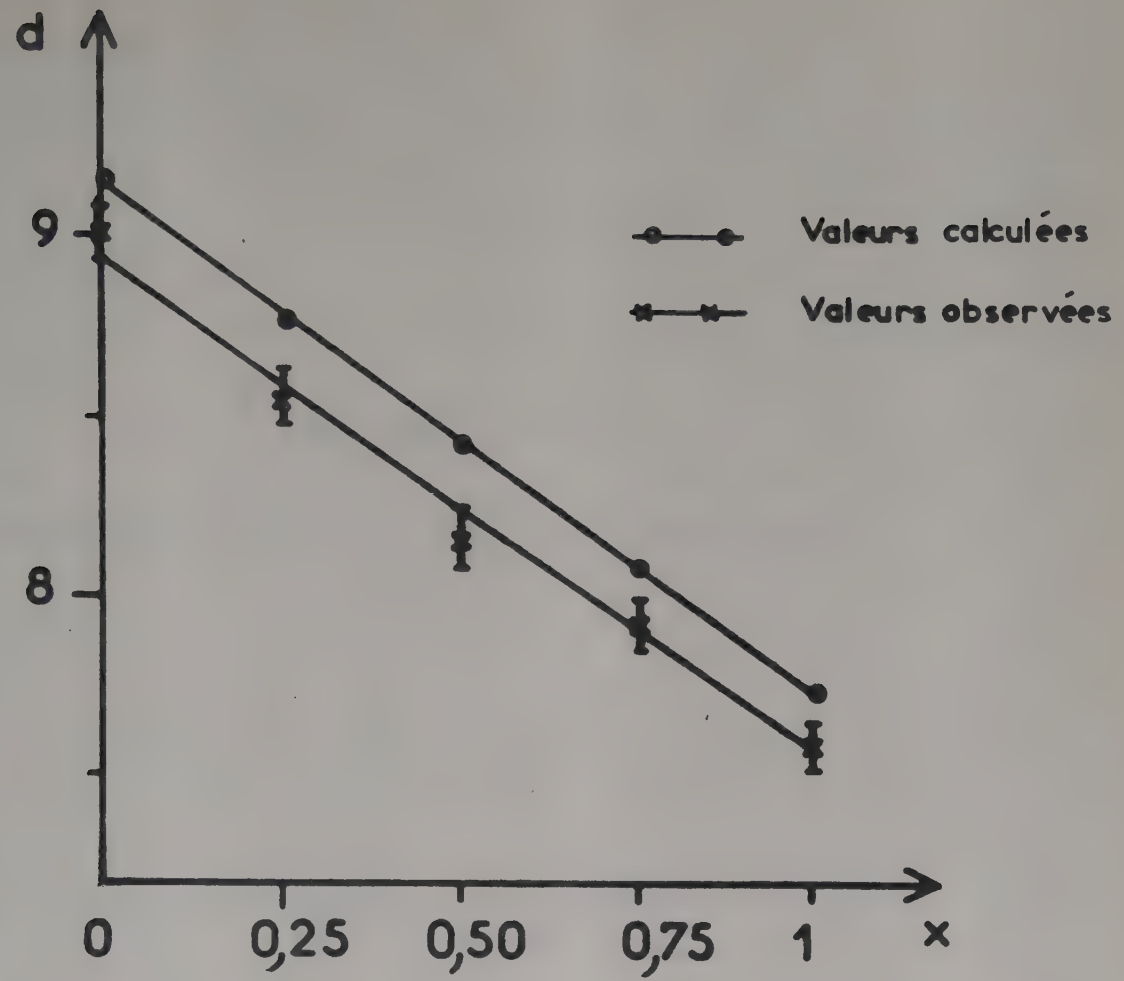
L'existence de solutions solides, comprises entre les limites MU_2Se_5 et U_3Se_5, et l'analogie structurale entre MU_2X_5 et U_3X_5 ne pouvaient s'expliquer que par la connaissance structurale des chalcogénures U_3X_5 (X = S, Se).



_ Figure 15 _ Variation du paramétre b en fonction de x


Sr U2 Se5
Sr0,75 U2,25 Se5
Sr0,5 U2,5 Se5
Sr0,25 U2,75 Se5
U3 Se5
20
15
10
5

- Figure 16 -



-Figure 17- Variation de la densité dans la solution solide $Sr_xU_{3-x}Se_5$

CHAPITRE V

DESCRIPTION STRUCTURALE DES CHALCOGENURES U_3X_5

Les chalcogénures U_3X_5, pourtant connus depuis une quinzaine d'années (12), (30), n'avaient fait l'objet, jusqu'alors, que d'études cristallographiques partielles (12), (13), (30), (31), (32) : détermination de la symétrie de la maille cristalline, des paramètres et des groupes spatiaux probables ; il était, en effet, difficile d'obtenir des monocristaux de dimensions convenables pour effectuer les mesures d'intensité et les corrections d'absorption très importantes pour l'uranium.

Nous avons entrepris une étude structurale complète sur le sulfure U_3S_5 ; ce travail répondait à un double but : tout d'abord compléter la connaissance structurale des binaires U-S, ensuite comprendre l'analogie structurale entre les chalcogénures U_3X_5 et les composés ternaires MU_2X_5.

Tout récemment, nous avons eu connaissance de la structure du séléniure U_3Se_5, déterminée par P. T. MOSELEY, D. BROWN et B. WHITTAKER (11).

Nous allons exposer les méthodes de préparation et de cristallogénèse ainsi que les données cristallographiques concernant le sulfure U_3S_5 et le séléniure U_3Se_5.

A) LE SULFURE U_3S_5

Le sulfure U_3S_5 fut mis en évidence, pour la première fois, par

M. PICON et J. FLAHAUT (12), en étudiant la dissociation thermique de αUS_2, à 1530° C, sous vide secondaire. L'étude d'un monocristal leur permit de déterminer la symétrie cristalline orthorhombique et d'annoncer les paramètres :

$a = 7,41$ Å $\quad b = 8,06$ Å $\quad c = 11,70$ Å

F. GRONVOLD (13) a confirmé, par synthèse directe, l'existence de ce composé, de système orthorhombique, pour lequel il donne les paramètres suivants, à la composition $U_3S_{4,80}$ ($US_{1,60}$) :

$a = 7,43$ Å $\quad b = 8,11$ Å $\quad c = 11,76$ Å

S. P. MOROZOV et Coll. (32) ont effectué, récemment, une étude morphologique de monocristaux de U_3S_5, qu'ils préparent par transport, en utilisant comme agent, soit le brome, soit l'iode. Ces auteurs indiquent comme groupes spatiaux possibles : "Pnam ou $Pna2_1$".

1) Préparation de monocristaux de U_3S_5

Les monocristaux de U_3S_5, obtenus par décomposition thermique de βUS_2, bien que de taille suffisante pour une étude préliminaire de la maille cristalline, ne permettaient pas une étude structurale complète. Nous avons préparé des cristaux de plus grande taille par la méthode de transport, en phase gazeuse, en utilisant l'iode comme agent de transport. Un mélange de composition : U (pulvérulent) + 3 US_2 ("$US_{1,50}$") est traité, pendant une semaine, en tube scellé de silice, dans un gradient de température allant de 900° à 850° C, sur une longueur de 10 cm. Dans ces conditions, nous préparons des cristaux de U_3S_5 de l'ordre de 1/2 mm (figure 18), mais souvent maclés.

2) Domaine d'homogénéité de U_3S_5

Lors de la préparation de monocristaux, si le mélange de départ est plus riche en soufre, par exemple correspond exactement à la composition U_3S_5 ("$US_{1,66}$"), on obtient de gros cristaux de la phase αUS_{2-x} quadratique,

- Figure 18 -

ce qui tend à prouver que la composition exacte de U_3S_5 doit être légèrement inférieure à la valeur stoechiométrique. Les essais que nous avons effectués par synthèse directe, à partir d'uranium en copeaux et de soufre, montrent d'ailleurs que la phase "U_3S_5" n'existe qu'entre les limites $U_3S_{4,90}$ ($US_{1,63}$) et $U_3S_{4,80}$ ($US_{1,60}$).

3) Etude préliminaire de la maille

L'étude d'un monocristal de U_3S_5, par les méthodes classiques de Weissenberg, Buerger et Laue, confirme que la maille est orthorhombique. Les paramètres affinés sur poudre à la composition $U_3S_{4,80}$ ($US_{1,60}$) sont les suivants :

$a = 7,425 \pm 0,010$ Å ; $b = 8,110 \pm 0,005$ Å ; $c = 11,740 \pm 0,010$ Å

et permettent l'indexation du diagramme de poudre (Tableau XXIII). Les extinctions relevées :

$hk0 : h + k = 2n + 1$ $\qquad$ $0k\ell : \ell = 2n + 1$

sont compatibles avec les groupes spatiaux Pcmn et $Pc2_1n$. La densité expérimentale : 8,16, coïncide avec la valeur théorique : 8,22, en considérant quatre motifs par maille.

4) Mesure des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal préalablement taillé en sphère de 0,18 mm de diamètre ont été mesurées sur un diffractomètre automatique NONIUS CAD 3 ($\lambda MoK\alpha = 0,7107$ Å), et corrigées de l'absorption, avec un coefficient linéaire d'absorption $\mu = 880$ cm^{-} .

5) Description de la structure

Cette structure a été décrite dans le groupe spatial Pcmn, l'affinement dans le groupe $Pc2_1n$ n'étant pas significativement différent. Les coordonnées atomiques, données dans le Tableau XXIV, ont été affinées jusqu'à

TABLEAU XXIII

U_3S_5			
hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
110	5,477	5,477	7
112	4,011	4,005	12
200	3,713	3,712	60
201	3,534	3,540	7
103	3,458	3,462	100
121	3,404	3,405	95
022	3,334	3,336	75
211	3,243	3,244	13
004	2,930	2,935	2
212		2,927	
220	2,730	2,738	26
104		2,729	
221	2,663	2,666	19
123	2,635	2,633	30
114	2,585	2,584	7
213	2,549	2,556	10
130	2,535	2,540	10
131	2,478	2,482	60
222		2,481	
301	2,417	2,422	8
024	2,376	2,376	25
310	2,360	2,367	5
132	2,329	2,331	3
311		2,321	
302	2,276	2,280	2
223	2,238	2,243	3
105		2,238	
312	2,192	2,195	12
231	2,146	2,148	7
303	2,089	2,091	22
321	2,076	2,079	
040	2,024	2,027	24
313		2,025	
224	2,001	2,002	9
034	1,989	1,988	9
322		1,987	
205		1,984	
125	1,957	1,959	58
006		1,956	
141	1,925	1,929	12
215		1,927	
134		1,921	

une valeur du facteur R = 0, 052 pour 1184 réflexions indépendantes.

TABLEAU XXIV

	x/a	y/b	z/c
U(1) (8d)	0, 47085 (6)	0, 00098 (8)	0, 32372 (4)
U(2) (4c)	0, 92598 (9)	0, 25	0, 49059 (7)
S(1) (8d)	0, 16774 (4)	0, 4578 (4)	0, 5939 (3)
S(2) (4c)	0, 1664 (6)	0, 25	0, 3107 (5)
S(3) (4c)	0, 5410 (6)	0, 25	0, 4977 (5)
S(4) (4c)	0, 8053 (6)	0, 25	0, 7167 (5)

Les distances interatomiques principales sont rassemblées dans le Tableau XXV. Les atomes sont affectés d'un second indice pour les différencier dans les positions équivalentes.

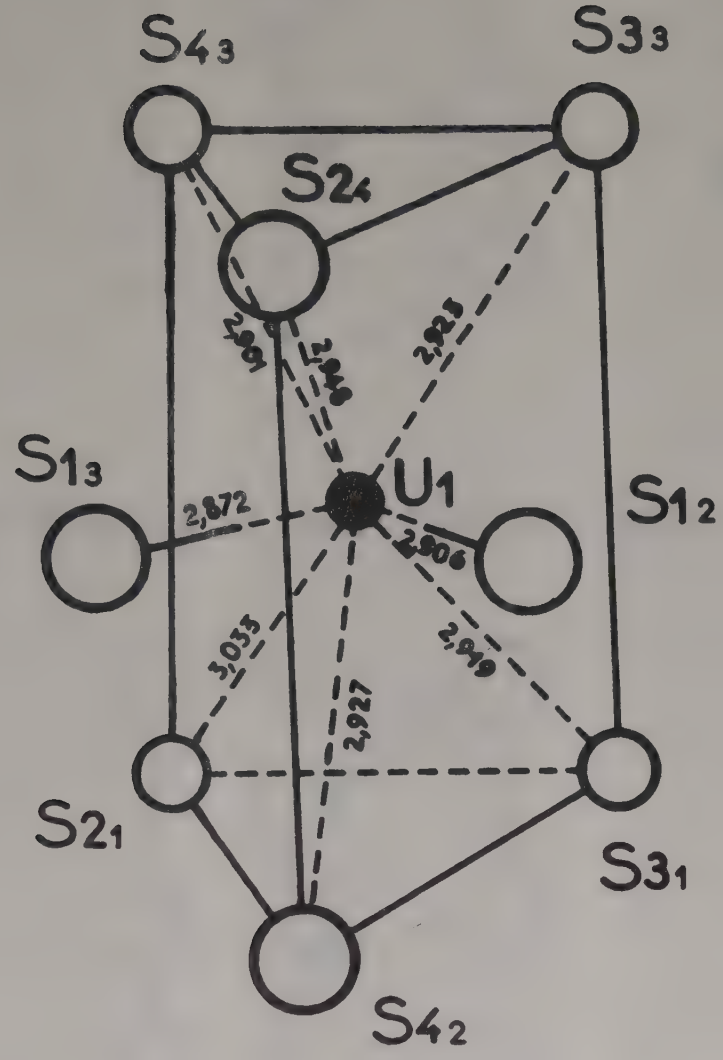
Dans cette structure, qui s'apparente à celle du sulfure de lanthane La_2S_3 (33) par la coordinence et la géométrie des sites cationiques, on distingue deux types d'environnement distints des atomes d'uranium :

- l'atome U(1), en position (8d), possède la coordinence 8 ; le polyèdre de coordination est irrégulier, mais il peut être décrit, comme le montre la figure 19, par un prisme à base triangulaire déformé, où U(1) occupe le centre et dont les sommets sont occupés par des soufres. Cet uranium est lié également à deux autres soufres situés au-dessus du centre de deux des faces du prisme. Cette géométrie est d'ailleurs assez fréquente, aussi bien dans la chimie des terres rares, que dans celle de l'uranium et des actinides : on la retrouve, par exemple, dans U_2S_3 et βUS_2, avec des coordinences respectives de 7 et de 9 pour l'uranium (figure 20). Les distances U(1)-S, comprises entre 2, 872 Å et 3, 033 Å, ont une longueur moyenne de 2, 928 Å.

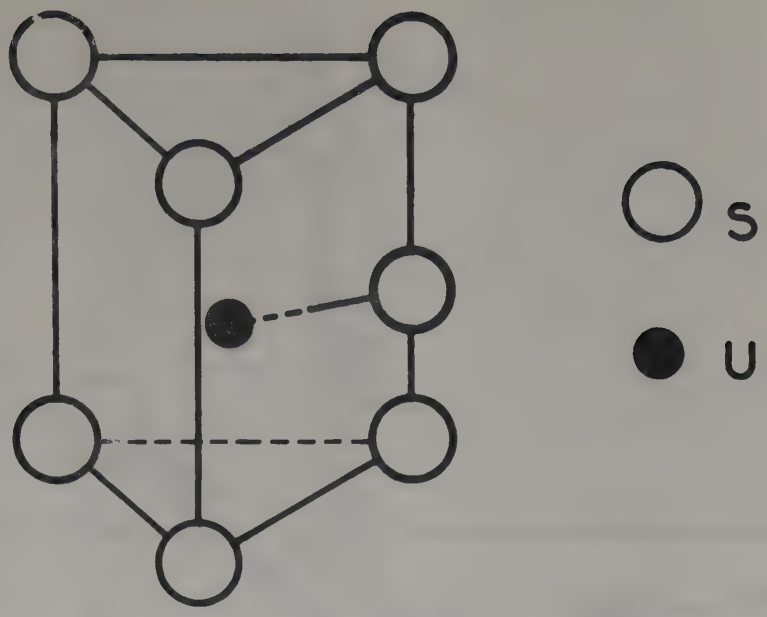
- l'atome U(2), en position (4c), possède la coordinence 7. Placé dans le plan y = 1/4 ou y = 3/4, il est lié à trois atomes de soufre se trouvant dans le même plan, et à quatre atomes de soufre situés dans un plan perpendiculaire au premier (figure 21). Les distances U(2)-S, comprises entre

TABLEAU XXV

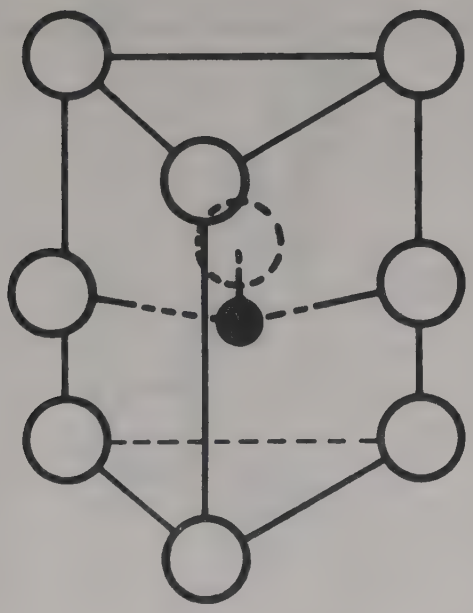
U(1) - S(12)	2,906 Å (3)	S(11) - S(15)	3,395 Å (4)
U(1) - S(21)	3,033 Å (3)	S(11) - S(17)	3,368 Å (4)
U(1) - S(42)	2,901 Å (3)	S(11) - S(21)	3,726 Å (6)
U(1) - S(33)	2,923 Å (3)	S(13) - S(21)	3,608 Å (4)
U(1) - S(24)	2,948 Å (3)	S(12) - S(21)	3,290 Å (5)
U(1) - S(31)	2,919 Å (3)	S(13) - S(24)	3,290 Å (5)
U(1) - S(43)	2,927 Å (3)	S(13) - S(31)	3,383 Å (4)
U(1) - S(13)	2,872 Å (3)	S(13) - S(33)	3,432 Å (4)
U(2) - S(21)	2,764 Å (5)	S(11) - S(41)	3,484 Å (5)
U(2) - S(31)	2,856 Å (4)	S(12) - S(43)	3,407 Å (5)
U(2) - S(41)	2,801 Å (5)	S(21) - S(31)	3,542 Å (6)
U(2) - S(17)	2,743 Å (3)	S(24) - S(33)	3,976 Å (7)
U(2) - S(11)	2,743 Å (3)	S(24) - S(43)	3,653 Å (6)
U(2) - S(13)	2,662 Å (3)	S(21) - S(43)	4,073 Å (0)
U(2) - S(15)	2,662 Å (3)	S(31) - S(41)	3,232 Å (7)
		S(31) - S(42)	3,490 Å (7)
U(2) - U(1)	4,467 Å (0)	S(31) - S(33)	4,101 Å (0)
U(2) - U(1)	4,395 Å (0)		
U(2) - U(1)	4,226 Å (0)		
U(2) - U(1)	4,190 Å (0)		
U(1) - U(1)	4,160 Å (0)		
U(1) - U(1)	4,093 Å (0)		
U(1) - U(1)	4,039 Å (0)		


S43
S33
S24
3,042
2,946
2,923
S13
U1
S12
2,872
2,906
3,033
2,949
2,927
S21
S31
S42

- Figure 19 -



Environnement de l'uranium dans U_2S_3



Environnement de l'uranium dans $US_2\beta$

- Figure 20 -

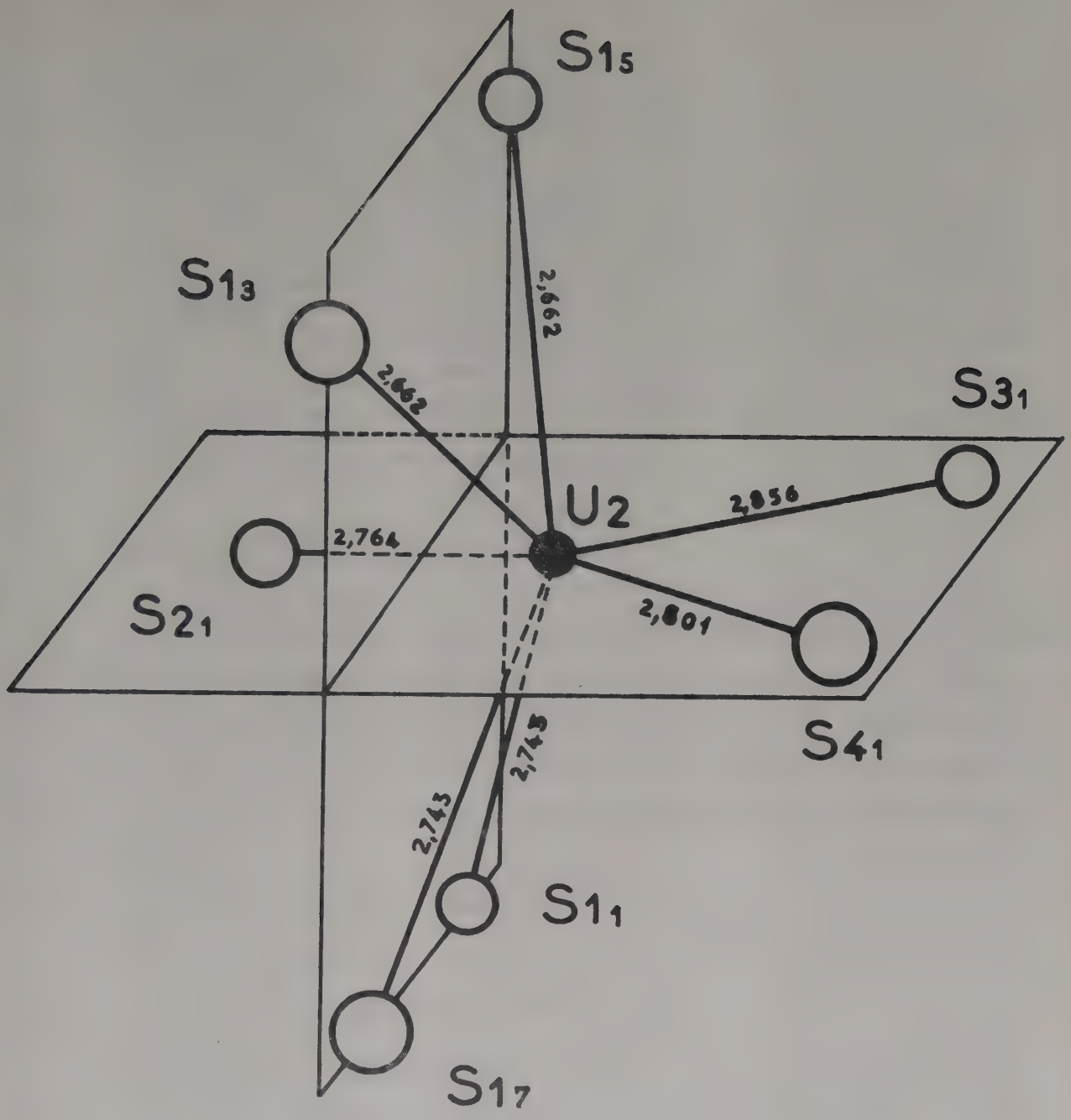

S15
S13
2,662
2,662
S31
U2
2,856
2,764
S21
2,801
S41
2,743
2,743
S11
S17

Figure 21

2,662 Å et 2,856 Å, ont une longueur moyenne de 2,747 Å, très inférieure à celle trouvée pour les U(1)-S.

On peut aussi décrire le polyèdre de coordination de l'atome U(2) comme une pyramide dont la base est un trapèze et qui est constitué par les cinq soufres de distances comprises entre 2,662 Å et 2,764 Å, l'atome d'uranium étant légèrement déplacé de la base de cette pyramide. Les deux autres atomes de soufre situés à une distance un peu plus grande U(2)-S(41) = 2,801 Å et U(2)-S(31) = 2,856 Å constituant un sommet éclaté par rapport à la coordination octaèdrique.

B) LE SELENIURE U_3Se_5

Le séléniure U_3Se_5 fut obtenu par P. KHODADAD (30), en effectuant la décomposition thermique, sous vide, des séléniures : USe_3 ou USe_2. L'étude aux rayons X de monocristaux de U_3Se_5, par A. MAZURIER et P. KHODADAD (31), n'a pas été poursuivie jusqu'à la détermination de la structure, mais ces auteurs donnent les caractéristiques suivantes de U_3Se_5 :

- maille orthorhombique, avec les paramètres :

a = 7,75 Å b = 8,49 Å c = 12,27 Å

- groupes spatiaux possibles : Pcmn ou $Pc2_1n$.

F. GRONVOLD (13), par synthèse directe, prépare $U_3Se_{4,80}$ ($USe_{1,60}$), pour lequel il trouve, sur poudre, une maille orthorhombique, avec les paramètres :

a = 7,789 Å b = 8,449 Å c = 12,313 Å

Enfin, P. T. MOSELEY et Coll. (11), lors de leur étude de la structure de U_3Se_5, sur monocristal préparé par transport à l'iode, donnent les caractéristiques cristallographiques suivantes pour la maille :

- système orthorhombique, avec les paramètres suivants :

a' = 12,43 Å b' = 8,48 Å c' = 7,77 Å

- groupes spatiaux possibles : Pnma ou $Pna2_1$.

dans lesquels ils décrivent la structure de U_3Se_5.

1) Domaine d'homogénéité de U_3Se_5

Le séléniure U_3Se_5 s'obtient pur à la composition stoechiométrique par synthèse directe, contrairement au sulfure. Son domaine d'homogénéité s'étend, sans variation notable des paramètres , de U_3Se_5 ($USe_{1,66}$) à $U_3Se_{4,80}$ ($USe_{1,60}$).

2) Etude de la maille cristalline

Nous avons vérifié, sur un monocristal de U_3Se_5, préparé également par transport à l'iode, que la symétrie est orthorhombique et que les groupes spatiaux étaient ceux qu'annoncent les auteurs précédents, mais nos paramètres, affinés sur poudre, à la composition exacte U_3Se_5, sont différents de ceux annoncés par P. T. MOSELEY et Coll.

$a = 7,773 \pm 0,010$ Å $\quad b = 8,450 \pm 0,005$ Å $\quad c = 12,260 \pm 0,010$ Å

Ils nous ont permis l'indexation du diagramme X (Tableau XXVI) de ce séléniure.

3) Isotypie de U_3S_5 et de U_3Se_5

Dans la détermination structurale de U_3Se_5 effectuée par P. T. MOSELEY et Coll. (11), les intensités diffractées par un monocristal d'environ 0, 2 mm de diamètre, choisi à peu près sphérique, ont été mesurées par la méthode d'équi-inclinaison de Weissenberg, et l'affinement a été mené jusqu'à une valeur du facteur R = 0, 114 dans le groupe spatial Pnma (groupe conventionnel).

Les coordinences de l'uranium sont identiques à celles que nous observons dans le sulfure : U(1) est entouré par huit Se à une distance moyenne de 3, 08 Å, tandis que U(2) a une coordinence 7, avec une distance moyenne U(2)-Se égale à 2, 89 Å. Toutefois, ces auteurs (11) ne matérialisent pas les polyèdres de coordination, peut-être parce que les écarts-types sur les

TABLEAU XXVI

U_3Se_5			
hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/Io
110	5,723	5,720	7
111	5,191	5,184	2
020	4,226	4,225	4
112	4,186	4,182	10
200	3,890	3,886	52
201	3,707	3,704	6
103	3,621	3,617	85
121	3,558	3,553	70
022	3,482	3,479	85
211	3,401	3,393	15
122	3,182	3,175	8
004 212	3,066	3,065 3,060	4
220 104	2,863	2,860 2,851	30
203	2,812	2,816	15
221	2,788	2,785	45
123	2,751	2,748	50
114	2,704	2,702	17
213	2,674	2,672	15
130	2,651	2,648	15
222 131	2,592	2,592 2,588	100
301	2,536	2,535	36
024 310	2,482	2,480 2,477	53
132 311	2,433	2,431 2,428	6
302	2,391	2,386	3
223	2,342	2,343	6
105	2,330	2,338	17
312	2,298	2,296	25
231	2,243	2,242	11
303	2,191	2,188	28
321	2,175	2,174	15
313 040	2,112	2,118 2,112	37
224	2,089	2,091	15
322 034 205	2,080	2,078 2,074 2,073	17
125 006	2,049	2,046 2,043	65

positions atomiques, et donc sur les distances interatomiques, ne sont pas excellents.

On remarquera cependant que la différence des distances moyennes U-Se entre les deux sites cristallographiques (0, 19 Å) est très voisine de celle des distances U-S que nous avons déterminées (0, 181 Å).

Comme nous l'avions déjà signalé dans nos études cristallographiques préliminaires, les chalcogénures U_3S_5 et U_3Se_5 sont donc parfaitement isostructuraux.

C) CONCLUSION

L'existence dans ces structures de deux sites cristallographiques distincts et de taille différente tend à prouver la présence d'un uranium IV, en site (4c), et de deux uraniums III, en site (8d). En effet, la distance moyenne U(IV)-S, selon W. H. ZACHARIASEN (34), est de 2, 73 Å ; elle est très voisine de celle que nous observons dans U_3S_5 pour l'uranium en site (4c). D'un autre côté, le rayon de l'U(III), selon C. T. PREWITT et R. D. SHANNON (35), est de 1, 06 Å, valeur comparable à celle que nous observons pour l'uranium en site (8d).

Les distances U-Se observées dans U_3Se_5 conduisent aux mêmes conclusions.

Nous formulons donc ces chalcogénures (X = S, Se) :

$$U(IV)\ U_2(III)\ X_5.$$

Une telle distribution de charges se retrouve du reste dans les composés sulfurés ternaires : $U(IV)M'_2(III)S_5$ (M' = Ce, Gd, Pu) et $Th(IV)Pu_2(III)S_5$, préparés par J. P. MARCON (9), et dans UCe_2Se_5, tous isotypes des chalcogénures U_3X_5.

Nous avons synthétisé, à partir des éléments, le séléniure UCe_2Se_5 et, par l'étude des extinctions systématiques de son diagramme de poudre, avons montré qu'il appartenait au même groupe spatial que U_3Se_5.

Ces diverses isotypies s'expliquent bien par la double substitution de l'U(III) par des M'(III), de rayons voisins et de même affinité pour le site (8d), et de l'U(IV) par Th(IV) en site (4c).

Les seuls composés ternaires de l'uranium trivalent, connus avec certitude, sont le fluorure $NaUF_4$ (36) et le fluorozirconate $UZrF_7$ récemment isolé par G. FONTENEAU et J. LUCAS (37), isotype de $SmZrF_7$ (38) ; dans cette structure, l'U(III) possède une coordinence 8 dont la géométrie est absolument semblable à celle du site (8d) de U_3X_5.

Enfin, les mesures de résistivité électrique effectuées sur les principaux sulfures d'uranium (39), rassemblées dans le Tableau XXVII, montrent que U_3S_5 est semi-conducteur, avec une résistivité élevée, même supérieure à celle de βUS_2. Ce caractère confirme une certaine localisation des charges électriques, conforme au modèle que nous proposons.

TABLEAU XXVII

Sulfures d'uranium	Résistivité electrique (en $\mu\Omega$ - cm)	Type de conduction
US	263	métallique
U_2S_3	775	métallique ou semi-conducteur
U_3S_5	42 900	semi-conducteur
βUS_2	28 400	semi-conducteur

CHAPITRE VI

HYPOTHESES SUR LA STRUCTURE DES COMPOSES MU_2X_5

La connaissance de la structure des chalcogénures U_3X_5, qui comporte, comme nous l'avons vu, deux types d'environnement pour les atomes d'uranium, permet d'envisager deux hypothèses pour expliquer la filiation structurale avec les composés MU_2X_5.

1ère hypothèse

L'élément M bivalent substitue l'uranium (IV), de coordinence 7, cristallographiquement différent des deux autres.

Cette hypothèse, que nous avons envisagée tout d'abord, peut se justifier par la limite de substitution x = 1, mise en évidence par l'étude des solutions solides $M_xU_{3-x}Se_5$, mais aussi par la coordinence et la géométrie du site (4c) de U_3X_5. En effet, cette coordinence 7, pseudo-octaèdrique -la liaison supplémentaire étant due à un "éclatement" d'un sommet de l'octaèdre- se retrouve pour le plomb dans l'aikinite $PbCuBiS_3$ (40), et pour les éléments alcalino-terreux dans certains sulfures tels que Ba_2ZnS_3 et $BaMnS_2$ (41), (42).

Le cation bivalent M remplaçant donc l'uranium (IV), la compensation des charges électriques ne peut être assurée que par l'oxydation des deux autres uraniums, de l'état (III) à l'état (IV) ; la formule des composés MU_2X_5 s'écrirait alors : M(II) U_2(IV) X_5.

Mais cette première hypothèse se heurte à deux objections principales :

- le site (4c) contenant l'uranium (IV) est relativement petit pour accepter des cations de rayons ioniques supérieurs d'environ 0,30 Å pour M = Pb^{2+} et 0,50 Å pour M = Ba^{2+} à celui de l'U(IV) = 0,90 Å.

- Si la substitution se fait sur l'U(IV), en position (4c), dans U_3X_5, on devrait alors retrouver le même groupe spatial Pcmn pour les composés MU_2X_5. Toutefois, l'oxydation de l'U(III) pourrait entraîner un déplacement des atomes de soufre ; cette modification dans la symétrie expliquerait ainsi le changement de groupe spatial observé.

2ème hypothèse

L'élément M bivalent substitue l'uranium (III), de coordinence 8, dans U_3X_5, selon la substitution couplée :

$$2\ U(III) \rightarrow M(II) + U(IV)$$

Ce mécanisme justifie également la limite de substitution x = 1. La formule des composés MU_2X_5 s'écrirait alors :

$$U(IV)\ M(II)\ U(IV)\ X_5$$

Cette hypothèse nous semble beaucoup plus plausible que la précédente car :

- les éléments alcalino-terreux, le plomb et l'europium occuperaient des sites de géométrie prismatique, de coordinence 8, comme dans les structures de type $CaFe_2O_4$ (43), ou 9, comme dans la structure $PbCl_2$ (44). La dimension de ces sites est compatible avec la grosseur de ces cations.

- le second argument, d'ordre cristallographique, est plus décisif. En effet, dans les chalcogénures U_3X_5, les U(III) occupent les positions (8d) ; on comprend alors aisément que par substitution de l'U(III) par Pb(II) certains éléments de symétrie (plan miroir m ou plan de glissement n,

ou les deux) soient supprimés, entraînant l'abaissement de symétrie qui explique le changement de groupe spatial : Pcmn pour U_3X_5 et $P2_122_1$ ou $Pcm2_1$ pour MU_2X_5.

En conclusion, il faut s'attendre à retrouver, dans ces composés, l'U(IV) correspondant au site (4c) de U_3X_5 dans la même coordinence 7 ; l'élément M(II) et l'autre U(IV) pourraient se distribuer suivant les coordinences de géométrie prismatique, soit 8 et 8, soit respectivement 9 et 7.

Seule la détermination de la structure d'un chalcogénure MU_2X_5 permettra d'élucider ce problème.

CONCLUSION

L'étude des systèmes US_2-MS, où M représente un cation alcalino-terreux, le plomb ou l'europium, a été effectuée selon deux méthodes :

- réaction à l'état solide entre les sulfures MS et βUS_2 ;
- sulfuration en phase vapeur par CS_2 d'uranates alcalino-terreux.

Nous avons isolé deux séries de nouveaux composés, de formules MUS_3 (M = Ba) et MU_2S_5 (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu).

La synthèse a été étendue aux séléniures correspondants : $BaUSe_3$ et MU_2Se_5 (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Eu), par réaction à l'état solide entre les séléniures MSe, l'uranium pulvérulent et le sélénium.

Les composés $BaUX_3$ (X = S, Se) possèdent une maille orthorhombique, dérivée de la structure pérovskite ; l'étude structurale complète a pu être entreprise, sur poudre, par isotypie avec $CaTiO_3$.

La coordinence octaèdrique de l'uranium U^{4+} est peu fréquente ; elle ne se trouve que dans les composés $BaUX_3$ (X = O, S, Se), ainsi que dans certains complexes tels que $(CH_3)_4N(UCl_6)$ (24). Dans les phases $BaUX_3$, les distances (U-X) sont respectivement de 2,73 Å (X = Se), 2,62 Å (X = S) et 2,21 Å (X = O) ; l'U^{4+} a donc un rayon faible -voisin de 0,80 Å- en coordinence octaèdrique.

Les sulfures MU_2S_5 forment une série isostructurale ; les séléniures MU_2Se_5 sont isotypes des sulfures correspondants. La ressemblance entre les diagrammes de diffraction X des chalcogénures U_3X_5, orthorhombiques, et des composés MU_2X_5 a permis leur indexation. L'étude de monocristaux de PbU_2X_5 a confirmé que la maille était orthorhombique et conduit aux

groupes spatiaux possibles : $P2_122_1$ ou $Pcm2_1$.

Des solutions solides de substitution $M_xU_{3-x}Se_5$, continues entre les limites x = 0 et x = 1, ont été préparées par synthèse ; elles montrent bien l'analogie structurale entre les chalcogénures U_3X_5 et les phases MU_2X_5.

La détermination de la structure du sulfure U_3S_5 a été entreprise en collaboration (45) ; l'étude parallèle menée par P. T. MOSELEY (11) sur U_3Se_5 montre que ces chalcogénures sont isostructuraux ; ils cristallisent dans le système orthorhombique, avec le groupe spatial Pcmn.

L'uranium occupe deux types de sites : l'un (4c) de coordinence 7, l'autre (8d) de coordinence 8 ; la distance moyenne U-S est de 2, 74 Å en coordinence 7 et de 2, 92 Å en coordinence 8.

On peut en conclure à la présence d'U(IV) en site (4c) et d'U(III) en site (8d).

La connaissance de cette structure permet, en outre, d'envisager une filiation structurale entre U_3X_5 et les composés MU_2X_5, l'élément M(II) remplaçant l'un des U(III) de la structure U_3X_5, selon la substitution couplée :

$$2\ U(III) \rightarrow M(II) + U(IV),$$

qui explique la limite de substitution x = 1 et le changement de groupe spatial.

Enfin, des mesures de susceptibilité magnétique effectuées sur les sulfures MUS_3 et MU_2S_5 ont permis de confirmer la présence d'uranium tétravalent, et de caractériser ces diverses phases.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. DEMONCY, Thèse de docteur Ingénieur, juin 1968, Paris

(2) P. DEMONCY et P. KHODADAD, Ann. Chim., 1970, 5, p. 341

(3) C. ADOLPHE, Ann. Chim., 1965, 10, p. 271

(4) W.H. ZACHARIASEN, Acta Cryst. 1949, 2, p. 57

(5) J. PADIOU, J. LUCAS et J. PRIGENT, C.R. Acad. Sci., 1966, 262 C, p. 1869

(6) J. PADIOU et J. GUILLEVIC, C.R. Acad. Sci., 1969, 268 C, p. 822

(7) H. NOEL, J. PADIOU et J. PRIGENT, C.R. Acad. Sci., 1971, 272, p. 206

(8) D. DEWALLY, P. PERROT, J.M. LEROY et G. TRIDOT, C.R. Acad. Sci., 1970, 270 C, p. 1980

(9) J.P. MARCON, Thèse de docteur Ingénieur, janvier 1969, Paris

(10) M. KOMAC, L. GOLIC, D. KOLAR et B.S. BRCIC, J. Less Common Metals, 1971, 24, p. 121

(11) P.T. MOSELEY, D.B. BROWN et B. WHITTAKER, Acta Cryst. 1972, 28, p. 1816

(12) M. PICON et J. FLAHAUT, Bull. Soc. Chim. Fr., 1958, p. 772

(13) F. GRONVOLD, H. HARALDSEN, T. THURMANN-MOE et T. TUFTE, J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, p. 2117

(14) P. PASCAL, Traité de Chimie Minérale, Masson, 1967, t. XV, p. 664

(15) H.R. HOEKSTRA, J.J. KATZ, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, p. 1683

(16) J. PADIOU, Thèse de doctorat d'Etat, 1969, Rennes

(17) S. GELLER, J. Chem. Phys., 1956, 24, p. 1236

(18) S. GELLER et A.E. WOOD, Acta Cryst., 1956, 9, p. 563

(19) P. COPPENS et M. EISCHUTZ, Acta Cryst., 1965, 19, p. 524

(20) W. RUDORFF et F. PFITZER, Z. Naturf., 1954, 9b, p. 568

(21) H.F. KAY et P.C. BAILEY, Acta Cryst., 1957, 10, p. 219

(22) J.P. CHARVILLAT, G. BAUD et J.P. BESSE, Mat. Rew Bull., 1970, 5, p. 933

(23) S.K. AWASTHI, D.M. CHAKRABURTTY, et V.K. TONDON, J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, p. 819

(24) C.A. HUT CHISON et G.A. CANDELA, J. Chem. Phys., 1959, 30, p. 246

(25) R.C.L. MOONEYSLATER, Z. Kristall., 1964, 120, p. 278

(26) A. CLEARFIELD, Acta Cryst., 1963, 16, p. 135

(27) R.A. GARDNER, M. VLASSE et A. WOOD, Proc. Second Intern. Conf. of Solid Compounds of Trans. Elements, Enschede, Netherland, 1967, p. 64

(28) J.J. SCHAAL, Diplôme d'Etudes Supérieures, 1965, Strasbourg

(29) A. TRESSAUD, Thèse, 1969, Bordeaux

(30) P. KHODADAD, Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, p. 133

(31) A. MAZURIER et P. KHODADAD, Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, p. 4058

(32) S.P. MOROZOV, G.M. ZHULDYBINA, A.A. ELISEEV, V.K. SLOVYANSKIKH et G.V. ELLERT, Russian J. of Inorg. Chem., 1971, 16(7)

(33) P. BESANCON et P. LARUELLE, C.R. Acad. Sci., 1969, 268, p. 48

(34) W.H. ZACHARIASEN, Phys. Rev., 1948, 73, p. 1104

(35) R.D. SHANNON et C.T. PREWITT, Acta Cryst., 1969, B25, p. 925

(36) J.H. BURNS, Inorg. Chem., 1965, 4, p. 881

(37) G. FONTENEAU et J. LUCAS, Communication personnelle

(38) M. POULAIN, Thèse 3e cycle, 1972, Rennes

(39) RAPPORT ANL, 1966, 7279, p. 53

(40) I. KOHATSU, B.J. WUENSCH, Acta Cryst., 1971, B27, p. 1245

(41) H.G. SCHNERING et R. HOPPE, Z. anorg. allgem. Chem., 1966, 347, p. 231

(42) D. SCHMITZ et W. BRONGER, Naturwiss., 1971, 6, p. 322

(43) W.G. WICKOFF, Crystal Structures, vol. 3, p. 89

(44) W.G. WICKOFF, Crystal Structures, vol. 1, p. 298

(45) M. POTEL, R. BROCHU, J. PADIOU et D. GRANDJEAN, C.R. Acad. Sci. 1972, 275 C, p. 1419

VU :
Le Président de la Thèse

VU :
Le Directeur de Thèse

VU et APPROUVE
RENNES, le
Le Directeur de l'U.E.R.

VU et PERMIS D'IMPRIMER
RENNES, le
Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD.